



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 133/06, 133/14, 175/04, B01J 13/00	A1	(11) 国際公開番号 WO96/34063 (43) 国際公開日 1996年10月31日(31.10.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01114 (22) 国際出願日 1996年4月24日(24.04.96) (30) 優先権データ 特願平7/128998 1995年4月28日(28.04.95) JP 特願平7/346990 1995年12月14日(14.12.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本油脂株式会社(NOF CORPORATION)[JP/JP] 〒150 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 河本恵司(KOMOTO, Keiji)[JP/JP] 〒245 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町764-9 相武ハイツ303号 Kanagawa, (JP) 吉海啓士(YOSHIKAI, Keishi)[JP/JP] 〒244 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町992-5 第二メイユーハイツ2-B Kanagawa, (JP) 廣野雅彦(HIRONO, Masahiko)[JP/JP] 〒244 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町2130 スカイハイツ203号 Kanagawa, (JP)		大浜宜史(OHAMA, Yoshifumi)[JP/JP] 〒234 神奈川県横浜市港南区笹下6-22-32 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 折口信五(ORIGUCHI, Shingo) 〒105 東京都港区西新橋一丁目14番7号 西新橋杉浦ビル3階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : COATING COMPOSITION, PROCESS FOR PREPARING THE COMPOSITION, AND PROCESS FOR PREPARING DISPERSION OF INORGANIC OXIDE SOL (54) 発明の名称 塗料組成物、塗料組成物の製造方法及び無機酸化物ゾルの分散体の製造方法 (57) Abstract <p>A coating composition comprising: a resin (A) prepared by copolymerizing 10 to 90 wt.% of (meth)acrylate (a) of C₁-C₁₂ alkyl alcohol with 10 to 50 wt.% of a hydroxylated monomer (b) having a polymerizable double bond and 0.1 to 10 wt.% of a carboxylated monomer (c) having a polymerizable double bond as the essential components and having a glass transition temperature of 50 to 120 °C, a number-average molecular weight of 2,000 to 100,000, a hydroxyl number of 50 to 150 mgKOH/g and an acid value of 1 to 25 mgKOH/g, at least one compound (B) selected from among polyisocyanate compounds each having at least two (blocked) isocyanate groups in the molecule and aminoplast resins, and a dispersion (C) of at least one inorganic oxide sol selected from among aluminum oxide sol, silicon oxide sol, zirconium oxide sol and antimony oxide sol, wherein the amount of the non-volatile matter of the component (C) is 5 to 60 wt.% based on the total weight of the non-volatile matters of the components (A, B and C); and a process for preparing the coating composition which comprises preparing the resin (A), adding the dispersion (C) of an inorganic oxide sol to the reaction mixture after the completion of the copolymerization to form an organic-inorganic complex, and mixing the organic-inorganic complex with the compound (B). The above coating composition not only can give a coating film being excellent in weathering (light) resistance, stain resistance and stain removing properties and having excellent appearance, water resistance and chemical resistance but also is excellent in environment conservation and safeness.</p>		

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C09D133/06
C09D133/14 C09D175/04
B01J 13/00

[21] 申请号 96190399.6

[43]公开日 1997年6月18日

[11] 公开号 CN 1152328A

[22]申请日 96.4.24

[30]优先权

[32]95.4.28 [33]JP[31]128998/95

[32]95.12.14[33]JP[31]346990/95

[86]国际申请 PCT/JP96/01114 96.4.24

[87]国际公布 WO96/34063 日 96.10.31

[85]进入国家阶段日期 96.12.26

[71]申请人 日本油脂株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 河本惠司 吉海启士

广野雅彦 大浜宜史

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 79 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 涂料组合物及制法和无机氧化物溶胶分散组分的制法

[57]摘要

涂料组合物, 含 (A) 有玻璃化转变温度为 50~120℃、数均分子量为 2000~100000、羟基值为 50~150mg KOH/g 和酸值为 1~25mg KOH/g 的树脂, (B) 至少一种选自分子中有两个或两个以上异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物和氨基塑料树脂的化合物; (C) 至少一种选自氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化锆溶胶和氧化锑溶胶的无机氧化物溶胶的化合物, 及其制法。

权 利 要 求 书

1、一种涂料组合物,它含有:

(A) 一种玻璃化转变温度为 $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、数均分子量为 $2000 \sim 100000$ 、羟基值为 $50 \sim 150\text{mg KOH/g}$ 和酸值为 $1 \sim 25\text{mg KOH/g}$ 的树脂,它由以下组分共聚合制得:(a) $10 \sim 90\%$ (重) $1 \sim 12$ 个碳原子的烷基醇的(甲基)丙烯酸酯、(b) $10 \sim 50\%$ (重) 含可聚合的双键和含羟基的单体、(c) $0.1 \sim 10\%$ (重) 含可聚合的双键和含羧基的单体、(d) $0 \sim 20\%$ (重) 苯乙烯、(e) $0 \sim 20\%$ (重) 丙烯腈和(f) $0 \sim 10\%$ (重) 另一种含可聚合双键的单体;

(B) 至少一种选自分子中有两个或两个以上异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物和氨基塑料树脂的化合物;

(C) 至少一种选自氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化锆溶胶和氧化锑溶胶的无机氧化物溶胶分散组分,其中按组分(A)、(B)和(C)的非挥发性物的总量计,组分(C)的非挥发性物的数量为 $5 \sim 60\%$ (重)。

2、根据权利要求1的涂料组合物,其中无机氧化物溶胶分散组分用硅烷偶合剂进行表面处理。

3、根据权利要求1的涂料组合物,其中无机氧化物溶胶分散组分用以下步骤制得:通过用共沸溶剂对水进行共沸蒸馏脱除含在含水无机氧化物溶胶中的水;然后用硅烷偶合剂表面处理无机氧化物溶胶的分散组分。

4、根据权利要求1、2或3的涂料组合物,其中在单体共聚合生成树脂(A)完成后将无机氧化物溶胶分散组分加到含有树脂(A)的聚合液中。

5、根据权利要求1、2、3或4的涂料组合物,其中组分(B)是分子中有两个或两个以上异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物,组分(B)中的异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯基与树脂(A)的羟基的摩尔比为 $0.6 \sim 1.6$ 。

6、根据权利要求1、2、3或4的涂料组合物,其中组分(B)为氨基

塑料树脂,树脂(A)和组分(B)的非挥发性物的重量比为 97:3 至 60:40。

7、根据权利要求 1、2、3、4、5 或 6 的涂料组合物,其中无机氧化物溶胶分散组分是氧化硅溶胶分散组分。

8、根据权利要求 1、2、3、4、5、6 或 7 的涂料组合物,其中氧化硅溶胶分散组分的平均粒度不大于 100nm。

9、根据权利要求 1、2、3、4、5、6、7 或 8 的涂料组合物,其中涂料组合物还含有固化反应催化剂。

10、根据权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 的涂料组合物,其中涂料组合物还含有颜料。

11、一种制备涂料组合物的方法,它包括使(a)10~90%(重)1~12个碳原子的烷基醇的(甲基)丙烯酸酯、(b)10~50%(重)含可聚合的双键和含羟基的单体、(c)0.1~10%(重)含可聚合双键和含羧基的单体、(d)0~20%(重)苯乙烯、(e)0~20%(重)丙烯腈和(f)0~10%(重)另一种含可聚合双键的单体共聚合,生成具有玻璃化转变温度为 50~120℃、数均分子量为 2000~100000、羟基值为 50~150mg KOH/g 和酸值为 1~25mg KOH/g 的树脂(A);将至少一种选自氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化锆溶胶和氧化铈溶胶的无机氧化物溶胶分散组分(C)加到含树脂(A)的聚合液中,制成有机—无机复合物,按共聚合完成后组分(A)、(B)和(C)的非挥发性物的总量计,分散组分(C)的量为 5~60%(重)非挥发物;然后将至少一种选自分子中含有两个或两个以上异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物和氨基塑料树脂的化合物(B)与有机—无机复合物混合。

12、根据权利要求 11 的制备涂料组合物的方法,其中无机氧化物溶胶分散组分(C)加到含有树脂(A)的聚合液中是在不高于分散组分(C)的沸点的温度下进行。

13、一种制备分散在溶剂中的无机氧化物溶胶分散组分的方法,它包括通过共沸溶剂对水的共沸蒸馏脱除含在含水无机氧化物溶胶中的水,然后用硅烷偶合剂表面处理无机氧化物溶胶分散组分。

14、根据权利要求 13 制备分散在溶剂中的无机氧化物溶胶分散组分的方法，其中分散在溶剂中的无机氧化物溶胶的溶剂进一步用另一种溶剂代替。

15、根据权利要求 13 制备分散在溶剂中的无机氧化物溶胶分散组分的方法，其中硅烷偶合剂是选自甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中至少一种的硅烷偶合剂。

说明书

涂料组合物及制法和 无机氧化物溶胶分散组分的制法

本发明涉及一种新型涂料组合物,含有用特殊制备方法制得的无机氧化物溶胶分散组分的更优选的涂料组合物,制备无机氧化物溶胶分散组分的特殊方法,以及用特殊制备方法制得的涂料组合物和制备所述涂料组合物的特殊方法。更具体地说,本发明涉及一种含有陶瓷成分的新型涂料组合物,这种涂料组合物使油漆膜具有极好的抗污性、除污性、耐候性、耐光性、耐化学品性、防湿性和外观,以及是极好的环境友好的和安全的。此外,本发明还涉及一种制备涂料组合物的方法以及一种制备用于所述涂料组合物的无机氧化物溶胶分散组分的方法。

近年来,由于环境变化如空气污染,使空气中存在许多油滴和尘埃。因此,产生了一些问题,其中包括在建筑物、汽车等上的油漆膜更容易被弄脏,而且污染物难以清除。因此,希望油漆膜耐污染即抗污性以及有从污染油漆膜上除去污染物的性能,即除污性。在这些情况下,希望生产这样的涂料组合物,它们使油漆膜具有极好的抗污性、除污性、耐候性、耐光性、光泽、外观、耐水性和耐化学品性,以及是极环境友好的和安全的。

已使用的具有抗污性的适合涂料组合物含有含氟树脂作为主要组分。该涂料组合物的抗污染性归因于含氟树脂极好的耐候性。含氟树脂有这样一些性能:(1)由氟原子和碳原子之间比氢原子和碳原子之间更大的键能产生的稳定性,(2)与氢原子相比氟原子更大的原子半径以及归因于氟原子之间较低的极化率(0.68×10^{-24} cc)的较低表面自由能产生的防水性和防油性。

但是,存在一些问题:由于氟原子更强的负电性,与通用丙烯酸单体相比,聚合反应性不同,以及单体昂贵和某些含氟单体在溶剂中的溶解性差,因此限制了含氟树脂的应用范围。

此外,还担心在含氟树脂的油漆膜的废物处理阶段产生的氟化氢可对环境产生坏的影响。因此,虽然含氟树脂有极好的性能,但这样一些问题,如价格限制、应用限制以及在废物处理时对环境的影响是十分突出的。

最近提出一种涂料组合物作为有极好耐候性的涂料组合物(日本专利未决公开申请书 1—261409),它使用通过对紫外线稳定的可聚单体作为主要组分反应制得的丙烯酸多元醇脂使油漆膜具有耐候性。但是,在该专利中未说明抗污性。还有含有机硅化合物的部分缩合物和特定氧化硅颗粒的涂料组合物用作有极好抗污性的涂料组合物(日本专利未决公开申请书 2—3468)。但是,在该专利中未特别说明用于涂料组合物中的树脂组分。此外,提出一种含有丙烯酸多元醇树脂、粘合剂、无机的有机溶胶和溶剂的涂料组合物(日本专利未决公开申请书 4—173882)。但是,虽然该涂料组合物在抗污性、耐候性和耐光性方面稍有改进,但该涂料组合物仍有除污性不足的缺陷。

因此,还未研制出一种使油漆膜具有抗污性、除污性、耐候性和耐光性的涂料组合物。

因此,本发明的一个目的是提供使油漆膜具有极好抗污性、除污性、耐候性、耐光性、耐水性、耐化学品性和外观以及是极环境友好的和安全性的涂料组合物。本发明的另一目的是提供一种制备所述涂料组合物的方法以及一种制备用于所述涂料组合物的无机氧化物溶胶分散组分的方法。

本发明人为研制具有上述性质的涂料组合物而进行的广泛研究已发现,这些目的可通过含有特定的丙烯酸树脂、多异氰酸酯化合物或氨基塑料树脂和特定的陶瓷成分的涂料组合物来实现;在丙烯酸树脂聚合过程的最后阶段,通过特定的陶瓷成分与特定的丙烯酸树脂混合,可得到更好的特定性质;以及通过使用经特定硅烷偶合剂处理的陶瓷成分,可得到最好的特定性质。本发明在上述这些发现的基础上完成。

因此,本发明提供一种涂料组合物,它含有(A)一种玻璃化转变

温度为 50~120℃、数均分子量为 2000~100000、羟基值为 50~150mg KOH/g 和酸值为 1~25mg KOH/g 的树脂,它由以下组分共聚合制得:(a)10~90%(重)1~12 个碳原子的烷基醇的(甲基)丙烯酸脂、(b)10~50%(重)含可聚合双键和含羟基的单体、(c)0.1~10%(重)含可聚合双键和含羧基的单体、(d)0~20%(重)苯乙烯、(e)0~20%(重)丙烯腈和(f)0~10%(重)另一种含可聚合双键的单体;(B)至少一种选自在分子中含有两个或两个以上异氰酸酯基和/或封端异氰酸酯基的多异氰酸酯和一种氨基塑料树脂的化合物;(C)至少一种选自氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化锆溶胶和氧化铈溶胶的无机氧化物溶胶分散组分,其中按非挥发性物的总量计,所述组分(C)中的非挥发性物数量为 5~60%(重)。

此外,本发明还提供一种制备如下涂料组合物的方法,该法包括使(a)10~90%(重)1~12 个碳原子的烷基醇的(甲基)丙烯酸脂、(b)10~50%(重)含可聚合双键和含羟基的单体、(c)0.1~10%(重)含可聚合双键和含羧基的单体、(d)0~20%(重)苯乙烯、(e)0~20%(重)丙烯腈和(f)0~10%(重)另一种含可聚合双键单体共聚合,生成有玻璃化转变温度为 50~120℃、数均分子量为 2000~100000、羟基值为 50~150mg KOH/g 和酸值为 1~25mg KOH/g 的树脂(A);将至少一种选自氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化锆溶胶和氧化铈溶胶的无机氧化物溶胶分散组分((C)加入到在树脂(A)共聚合后按非挥发性物的总量计,含有 5~60%(重)树脂(A)作为非挥发性物的聚合液中,生成有机—无机复合物;然后将选自在分子中有两个或两个以上异氰酸酯基和/或封端异氰酸酯基以及氨基塑料树脂的至少一种化合物(B)与有机—无机复合物混合。

本发明还提供一种制备分散在溶剂中的无机氧化物溶胶分散组分的方法,该法包括通过共沸溶剂对水的共沸蒸馏使含水的无机氧化物溶胶脱水,然后用硅烷偶合剂表面处理分散组分。

由以下说明可更全面看出本发明的其他的和另外的目的、特点和优点。

在本发明的涂料组合物中用作树脂(A)的树脂的玻璃化转变温

度为 50~120℃。当玻璃化转变温度小于 50℃ 时,得到的油漆膜的硬度不够,难以得到有极好耐侯性的油漆膜。当玻璃化转变温度大于 120℃ 时,涂布过程的操作效率差,得到的油漆膜的外观,如成象的清晰度和光泽变差,通过将玻璃化转变温度控制在上述范围内可提高除污性,除污性低是在日本专利未决公开申请书 4—173882 中提出的涂料组合物中的一个缺陷。考虑到油漆膜的硬度、外观和除污性以及操作效率,优选的玻璃化转变温度在 50~100℃ 范围内。

树脂的数均分子量为 2000~100000。当数均分子量小于 2000 时,得到的油漆膜的耐侯性不够。当数均分子量大于 100000 时,在涂布过程中操作效率差。考虑到油漆膜的耐侯性和操作效率,树脂(A)的数均分子量优选为 2200~70000,更优选 2200~40000。

树脂的羟基值为 50~150mg KOH/g。当羟基值小于 50mg KOH/g 时,得到的油漆膜的交联密度不够,难以得到有极好抗污性和极好除污性的油漆膜。当羟基值大于 150mg KOH/g 时,在生成油漆膜时,由于油漆膜的这种结构的过量密度使收缩应力变大,使油漆膜易于龟裂,而且不可能松弛。考虑到油漆膜的抗污性、除污性以及抑制龟裂,羟基值优选在 50~130mg KOH/g 范围内。

树脂的酸值为 1~25mg KOH/g。当酸值小 1mg KOH/g 时,在瓷漆油漆体系中颜料的分散性变差,以致在涂料组合物储存中引起颜料沉积和凝集。当酸值大于 25mg KOH/g 时,观测到涂料组合物的适用期有极大下降的趋势。考虑到颜料的分散性以及涂料组合物的储存稳定性和适用期,酸值优选为 2~20mg KOH/g。

组分(A)树脂通过以下组分共聚合来制得:主要是(a)1~12 个碳原子的烷基醇的(甲基)丙烯酸酯、(b)含可聚合双键和含羟基的单体和(c)含可聚合双键和含羧基的单体,以及任选的(d)苯乙烯、(e)丙烯腈和(f)另一种含可聚合双键的单体。

按所有单体的总重计,用作主要单体组分的 1~12 个碳原子烷基醇的(甲基)丙烯酸酯组分(a)(下文称“丙烯酸酯”)的用量为 10~90%(重)。为了控制油漆膜的玻璃化转变温度,丙烯酸酯是需要的并是主要组分。当醇部分中烷基的碳原子大于 12 时,观测到生成的

树脂的玻璃化转变温度下降过多。当丙烯酸酯的数量小于 10% (重) 时, 将生成的树脂的玻璃化转变温度控制在不小于 50℃ 的范围内是不可能的, 除非不使用其他有较低聚合反应性的单体。如果使用其他有较低反应性的单体, 油漆膜的耐侯性下降。相反, 当丙烯酸酯的数量大于 90% (重) 时, 树脂中不能引入所需数量的羟基和羧基, 难以得到有极好耐侯性、抗污性和除污性的油漆膜。为了得到有所需的和优选的性质的油漆膜, 优选的丙烯酸酯的数量为 35—80% (重)。

构成丙烯酸酯组分(a)的 1~12 个碳原子的烷基醇可为直链醇、支链醇或有环烷基的醇。丙烯酸酯组分(a)的例子是如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸 2—乙基己酯、甲基丙烯酸金刚烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸异降冰片基酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2—乙基己酯、丙烯酸金刚烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异降冰片基酯。丙烯酸酯可一种使用或两种或两种以上组合使用。

按所有单体的总重计, 用作主要单体组分的含可聚合双键和含羟基的单体组分(b)的用量为 10~50% (重)。当该用量小于 10% (重) 时, 不可能在制得的树脂中引入所需的交联点, 不可能得到具有极好耐侯性、抗污性和除污性的油漆膜。另一方面, 当该用量大于 50% (重) 时, 在得到的树脂和组分(B)之间的交联反应中仍有未反应的羟基。所以, 耐水性和防湿性下降, 引起油漆膜的耐侯性下降。此外, 油漆膜的交联密度过量增加。

为了通过在树脂中引入适当数目的交联点得到有所需性质的油漆膜, 优选的单体组分(b)的数量为 10~30% (重)。

含可聚合双键和含羟基的单体组分(b)都有 1 个或多个可聚合双键和 1 个或多个羟基, 优选 1 个可聚合双键和 1 个羟基。单体组

分(b)的例子是如甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸 1,4—丁二醇酯、甲基丙烯酸羟乙酯的 ϵ —己内酯加成物、甲基丙烯酸羟乙酯的环氧乙烷加成物、甲基丙烯酸羟乙酯的环氧丙烷加成物、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、单丙烯酸 1,4—丁二醇酯、丙烯酸羟乙酯的 ϵ —己内酯加成物、丙烯酸羟乙酯的环氧乙烷加成物、丙烯酸羟乙酯的环氧丙烷加成物。单体组分(b)可使用一种,或两种或多种组合使用。

按所有单体的总重计,含可聚合双键和含羧基的单体为主要用量为 0.1~10%(重)。当该用量小于 0.1%(重)时,得到的树脂的酸值过低,颜料在瓷漆油漆体系中的分散性变差,在涂料组合物储存中产生颜料沉淀和凝集。当该用量大于 10%(重)时,观测到涂料组合物的储存稳定性和适用期显著下降。考虑到分散性以及涂料组合物的储存稳定性和适用期,组分(c)的数量优选为 1~5%(重),更优选 1~3%(重)。

含可聚合双键和含羧基的单体组分(c)都有 1 个或多个可聚合的双键和 1 个或多个羧基,优选 1 个可聚合的双键和 1 个或 2 个羧基。

组分(c)的例子如甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸、中康酸、马来酸、富马酸、 ϵ —羟基—多己内酯($n=2$)单丙烯酸酯(如 ALONIX M—5300,一种 TOA GOUSEI CHEMICAL INDUSTRY L. T. D. 的产品)、邻苯二甲酸单羟乙基丙烯酸酯(如 ALONIX M—5400,一种 TOA GOUSEI CHEMICAL INDUSTRY L. T. D. 的产品),丙烯酸二聚物(如 ALONIX M—5600,一种 TOA GOUSEI CHEMICAL INDUSTRY L. T. D. 的产品)。它们可使用一种,或两种或两种以上组合使用。

苯乙烯组分(d)不是基本组分,可任选用于改进油漆膜的外观,如成象清晰度。当使用苯乙烯时,按所有单体的总重计,苯乙烯的用量不大于 20%(重)。当苯乙烯的用量大于 20%(重)时,观测到油漆膜的耐候性、抗污性和除污性下降。考虑到油漆膜的外观(如成象清晰度)、耐候性、抗污性和除污性的均衡,苯乙烯的用量优选为 1~

18%(重)。

丙烯腈组分(e)不是基本组分,可任选用于改进油漆膜粘附到基材上的能力和抗冲击性。当使用丙烯腈时,按所有单体的总重计,丙烯腈的用量不大于20%(重)。当丙烯腈的用量大于20%(重)时,观测到油漆膜的耐侯性、抗污性和除污性下降。考虑到油漆膜粘附到基材上的能力以及油漆膜的耐侯性、抗污性和除污性,丙烯腈的用量优选为1~18%(重)。

另一种含可聚合双键的单体组分(f)不是基本组分,根据基材以及油漆膜的用途任选使用。当使用另一种单体时,其用量不大于10%(重)。当另一种单体的用量大于10%(重)时,难以得到有所需性质的油漆膜。当使用组分(f)时,另一种单体组分(f)的用量优选为1~7%(重)。

另一种含可聚合双键的单体组分(f)有1个或多个可聚合的双键,优选1个可聚合的双键。

另一种单体组分(f)的例子是如 PHOS MER(一种 UNICHEMICAL L.T.D. 的产品)、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸3,4—环氧环己基甲酯、丙烯酸3,4—环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸苯脂、丙烯酸苯酯、 α -甲基苯乙烯、对乙烯基甲苯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、N,N—二甲基甲基丙烯酰胺、N,N—二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸—1,2,2,6,6—五甲基—4—哌啶脂、丙烯酸—2,2,6,6—五甲基—4—哌啶酯、甲基丙烯酸—1,2,2,6,6—四甲基—4—哌啶酯、丙烯酸—2,2,6,6—四甲基—4—哌啶酯;脂族乙烯基醚,如乙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、2—乙基己基乙烯基醚和环己基乙烯基醚;2,3—二氢呋喃、3,4—二氢—2H—吡喃、三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、马来酸酐、衣康酸酐、马来酸酯和富马酸酯。它们可使用一种,或两种或多种组合使用。

树脂组分(A)通过按上述比例使各单体共聚合来制得。对聚合方法无特别限制。可使用各种常规的聚合方法,如在有机溶剂中的溶液聚合、悬浮液聚合、乳液聚合、本体聚合和沉淀聚合。对聚合的

实施方案也无特别限制。例如,可使用自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合。从工业观点考虑,优选的聚合实施方案是自由基聚合。用于自由基聚合的聚合引发剂的例子是如有机过氧化物,如叔丁基氢过氧化物、异丙苯氢过氧化物、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、叔己基过氧化—2—乙基己酸酯、甲基乙基酮过氧化物;以及偶氮引发剂,如2,2'—偶氮双(2,4—二甲基戊腈)、2,2'—偶氮双(2—甲基丙腈)(AIBN)和2,2'—偶氮双(2—甲基丁腈)。当然,除上述聚合引发剂外的其他聚合引发剂也可使用。这些聚合引发剂可一种使用或两种或两种以上组合使用。

通常聚合温度优选为60~150℃。当聚合温度低于60℃时,自由基聚合引发剂难以分解,因此聚合反应难以进行。当聚合温度高于150℃时,虽然自由基聚合引发剂受热分解生成自由基,但自由基的寿命短,增长反应难以有效进行。由于聚合温度和其他条件的影响,聚合时间不能无选择的确定,但是通常2~6小时足够。

在本发明的涂料组合物中,至少一种选自分子中有两个或两个以上异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物和氨基塑料树脂用作组分(B)的固化剂。

有两个或两个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物的优选例子是如称为“异氰酸酯单体”的化合物,如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯;以及多异氰酸酯衍生物,如缩二脲化合物、异氰脲酸酯衍生物和其三羟甲基丙烷加成物。多异氰酸酯化合物可一种使用或两种或两种以上组合使用。

多封端的异氰酸酯化合物含有通过用封端剂使上述多异氰酸酯化合物中部分或全部异氰酸酯基封端制得的化合物。封端剂的例子是如ε-己内酰胺;酮肟封端剂,如甲基乙基酮肟、甲基异戊基酮肟和甲基异丁基酮肟;苯酚封端剂,如苯酚、甲酚、邻苯二酚和硝基苯酚;醇封端剂,如异丙醇和三羟甲基丙烷;活性亚甲基封端剂,如丙二酸酯和乙酰乙酸酯。多封端的异氰酸酯化合物可一种使用或两种或两种以上组合使用。

氨基塑料树脂的优选例子是蜜胺树脂和胍胺树脂。氨基塑料树脂可一种使用或两种或两种以上组合使用。对氨基塑料树脂无限制,只要氨基塑料树脂分子中有两个或两个以上反应性基团就行。所以,蜜胺树脂和胍胺树脂在分子中可有一个或多个三嗪环。在树脂中的反应性基团优选包括羟甲基、亚氨基和与甲醇、丁醇等醚化的羟甲基。

在本发明的涂料组合物中,组分(A)和(B)按以下比例配方。当组分(B)是在分子中有2个或2个以上异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物时,组分(B)中的异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯基与组分(A)中的羟基的摩尔比优选为0.6~1.6,更优选0.8~1.2。当该摩尔比小于0.6时,组分(A)的树脂中的羟基有一部分未反应,仍在组分(B)的多异氰酸酯化合物和组分(A)树脂的交联反应中,以致可降低制得的油漆膜的耐水性和防湿性,进一步引起油漆膜的耐候性下降。另一方面,当该摩尔比大于1.6时,一部分异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯可能未反应,仍存在。在这种情况下,制得的油漆膜的耐水性和防湿性可下降,以致可使油漆膜的耐候性下降。

当组分(B)是氨基塑料树脂时,组分(A)的非挥发性物与组分(B)的重量比优选97:3至60:40,更优选95:5至65:35,最优选91:9至70:30。当氨基塑料树脂的数量小于配比97:3时,油漆膜的交联密度下降,不能得到油漆膜所需的性质,如耐溶剂性。当氨基塑料树脂的数量高于配比60:40时,可能使油漆膜不适合使用,如柔软性下降。

在本发明的涂料组合物中,至少一种选自氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化锆溶胶和氧化铈溶胶的无机氧化物溶胶分散组分用作陶瓷组分(C)。优选的无机氧化物溶胶是氧化硅溶胶。

许多无机氧化物溶胶通常作为含水分散体系使用。在含水分散体系的情况下,当涂料组合物为水质体系,分散体系可照原样使用。当涂料组合物是有机溶剂的溶液体系时,可使用如将相转入有机溶剂的方法。优选的有机溶剂包括酮溶剂如甲基异丁基酮和环己酮。

相转有机溶剂的方法包括这样一种方法:将可水溶的有机溶剂加到含水分散组分中,重复蒸馏和除去水,以进行相转入所需有机溶剂。

氧化硅溶胶分散组分可通过将四卤化硅加到水中,再将酸加到含水硅酸钠溶液中等来制得。商业含水分散组分的例子是 SNOW-TEX-O(商品名,一种 Nissan Chemical Industries, Ltd. 的产品)和 SNOWTEX-N(商品名,一种 Nissan Chemical Industries, Ltd. 产品)。商业有机溶剂分散组分的例子是 SNOWTEX-MIBK-ST(商品名,一种 Nissan Chemical Industries Co. Ltd. 产品)。

无机氧化物溶胶分散组分优选是用硅烷偶合剂表面处理的无机氧化物溶胶分散组分,更优选用硅烷偶合剂表面处理的氧化硅溶胶分散组分。无机氧化物溶胶表面处理的分散组分可在其颗粒表面上引入各种官能基团。所以,当经表面处理的分散组分用于本发明的涂料组合物中时,经表面处理的分散组分很容易与有机组分如树脂、多异氰酸酯或氨基塑料树脂键联。在陶瓷组分与有机组分化学键联的情况下,油漆膜的交联比没有化学键联的情况更紧密,从而抗污性、除污性和耐候性得到改善。

硅烷偶合剂包括乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷。硅烷偶合剂优选甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷, γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,更优选甲基三甲氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷。商业硅烷偶合剂的例子是 A-162、A-163 和 AZ-6122(都为商品名,一种 NIPPON UNICAR CO., L.T.D. 产品)。硅烷偶合剂可一种使用或两种或两种以上组合使用。当无机氧化物溶胶分散组分用硅烷偶合剂表面处理时,按无机氧化物溶胶的非挥发性物计,硅烷偶合剂的数量优选为 1~40%(重),更优选 5~30%(重)。

用硅烷偶合剂表面处理的无机氧化物分散组分优选是通过用共

沸溶剂对水共沸蒸馏脱去含水无机氧化物溶胶中含的水然后用硅烷偶合剂表面处理分散组分生产的无机氧化物溶胶分散组分。更优选的是,无机氧化物溶胶分散组分是氧化硅溶胶分散组分。用这一方法生产的无机氧化物溶胶分散组分改进了得到的油漆膜的抗污性、除污性、和耐候性。此外,有高非挥发性物含量的涂料组合物可很容易通过制备所述涂料组合物制得,因为它可能提高无机氧化物溶胶的浓度。所以,有可能从各种稀释剂中选择一种稀释剂来控制涂料组合物的粘度,并有可能增加涂层中油漆膜的厚度。

共沸溶剂包括水溶性醇、水溶性羧酸酯和水溶性环醚。

水溶性醇包括乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单正丙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、丙二醇单甲基醚、乙二醇和丙二醇。

水溶性羧酸酯包括乙酸甲酯和乙酸乙酯。水溶性环醚包括1,4-二噁烷。共沸溶剂可一种使用或两种或两种以上组合使用。

为了提高共沸蒸馏的脱水效率,水不溶性溶剂也可与水溶性溶剂一起使用。水不溶性溶剂包括苯、二甲苯、甲苯、环己酮、二苯醚和二丁醚。水不溶性溶剂可一种使用或两种或两种以下组合使用。水不溶性溶剂的用量限制在溶胶不絮凝的范围内,通常为1~10%(重),尽管由于水不溶性溶剂的种类不同数量有所不同。

通过共沸蒸馏脱水优选用滴加共沸溶剂来进行。共沸蒸馏脱水在30—100℃下进行,优选40—80℃。共沸蒸馏脱水可在减压或常压下进行,优选在减压下进行。在共沸蒸馏脱水后分散在共沸溶剂中的无机氧化物溶胶的水含量通常不大于2%(重),更优选不大于1%(重)。共沸蒸馏后分散在共沸溶剂中的无机氧化物溶胶分散组分的非挥发性物浓度优选不大于55%(重),更优选25~55%(重)。

用硅烷偶合剂的表面处理可通过硅烷偶合剂与共沸蒸馏脱水后分散在共沸溶剂中的无机氧化物溶胶分散组分混合来进行。对用硅烷偶合剂进行的表面处理温度没有特别的限制,优选20~100℃,更

优选 30~90℃, 最优选 40~80℃。

用硅烷偶合剂表面处理后分散在共沸溶剂中的无机氧化物溶胶的水含量通常优选不大于 1%(重), 更优选不大于 0.5%(重)。

分散在共沸溶剂中的无机氧化物溶胶的溶剂根据需要可用所需的溶剂代替。用于溶剂代替的溶剂包括上述的醇、丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮、环己酮、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺。溶剂代替优选在 30~120℃ 下进行, 更优选 40~110℃, 虽然该温度受溶剂的种类影响。

在本发明的涂料组合物中, 无机氧化物溶胶分散组分可一种使用或两种或两种以上组合使用。按组分(A)、(B)和(C)的非挥发性物的总量计, 无机氧化物溶胶分散组分的非挥发性物的数量优选为 5—60%(重)。当无机氧化物溶胶分散组分的非挥发性物的数量小于非挥发性物总量的 5%(重)时, 无机氧化物溶胶分散组分加入的效果不能充分获得, 得到对油漆膜的抗污染性、除污性和耐候性的改进效果不充分。当无机氧化物溶胶分散组分的非挥发性物的数量大于非挥发性物的总量的 60%(重)时, 观测到油漆膜的柔软性下降。考虑到油漆膜抗污染性、除污性、耐候性和柔软性的均衡, 按非挥发性物的总量计, 无机氧化物溶胶分散组分的非挥发性物的数量优选为 5~40%(重)。

无机氧化物溶胶分散组分的平均粒度优选不大于 100nm, 更优选不大于 50nm。当平均粒度大于 100nm 时, 透明膜的透明度下降, 油漆膜的抗污性和除污性下降。

在本发明的涂料组合物中, 可使用固化反应催化剂。当分子中有两个或两个以上异氰酸酯基和/或封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物用作本发明涂料组合物的组分(B)时, 固化反应催化剂包括锡化合物和锌化合物。锡化合物包括卤化锡和氯化锡和溴化锡; 有机锡化合物, 如二乙酸二丁锡和二月桂酸二丁锡酯。锌化合物包括卤化锌如氯化锌和溴化锌; 有机酸锌如辛酸锌和月桂酸锌。固化反应催化剂的锡化合物和锌化合物可一种使用或两种或两种以上组合使用, 也可与其他固化反应催化剂一起使用。按涂料组合物

中非挥发性物总量计,固化反应催化剂的优选数量为 0.01~5% (重)。当固化反应催化剂的数量小于 0.01% (重)时,对固化反应的促进效果可能不够。当固化反应催化剂的数量大于 5% (重)时,油漆膜的耐水性和防湿性可能下降,从而可引起油漆膜的抗污性、除污性和耐候性下降。考虑到固化速率和油漆膜性质的均衡,按涂料组合物非挥发性物的总量计,更优选的固化反应催化剂的数量为 0.01~2% (重)。

在本发明的涂料组合物中,当氨基塑料树脂用作组分(B)时,可使用氨基塑料树脂的固化反应催化剂。氨基塑料树脂的固化反应催化剂包括磷酸固化催化剂、磺酸固化催化剂如甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸及其胺封端的化合物。固化反应催化剂可一种使用或两种或两种以上组合使用。为了控制固化时间,也可与其他固化反应催化剂一起使用。按涂料组合物非挥发性物的总量计,优选的氨基塑料树脂的固化反应催化剂的加入量为 0.01~2% (重)。就原因而论,当固化反应催化剂的用量小于 0.01% (重)时,在涂料组合物的固化中,氨基塑料树脂的固化反应催化剂的效果可能表现不出来。当固化反应催化剂的用量大于 2% (重)时,在形成油漆膜后,由于固化反应催化剂的影响,油漆膜的性能如耐水性和防湿性可能变坏,从而可降低油漆膜的抗污性、除污性和耐候性。

当在本发明涂料组合物制备中,通过调制适当颜料、染料或片状颜料(增白剂)产生瓷漆时,制得的瓷漆不会丧失主要作用。所以,有可能通过调制与透明涂料组合物不同的有色颜料,得到所需的性质如基材染色。也可能通过调制增量剂颜料,控制油漆膜的性质。它们包括有色颜料,如氧化钛、炭黑、有机颜料和红色氧化铁;着色剂,如玻璃粉、铝粉和云母等;填充剂,如滑石;以及增量剂颜料,如铬酸锶和硫酸钡。

当本发明的涂料组合物含有颜料时,颜料的数量通常优选 0.1~40% (重)、更优选 0.5~35% (重)。

对本发明涂料组合物的制备方法没有特别的限制,它们包括按任意的次序将主要组分和所需的各种添加剂混合。优选的制备方法

是以下方法。

用以下步骤制得的有机-无机复合物进行这一制备方法:将(a) 10~90%(重)1~12个碳原子的烷基醇的(甲基)丙烯酸酯、(b)10~50%(重)含可聚合双键和含羟基的单体、(c)0.1~10%(重)含可聚合双键和含羧基的单体、(d)0~20(重)苯乙烯、(e)0~20%(重)丙烯腈和(f)0~10%(重)另一种含可聚合双键的单体共聚合,生成玻璃化转变温度为50—120℃、数均分子量为2000~100000、羟基值为50~150mgKOH/g和酸值为1~25mgKOH/g的树脂(A),以及将至少一种选自氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化锆溶胶和氧化铈溶胶的无机氧化物溶胶分散组分(C)加到聚合液中,按组分(A)、(B)和(C)的非挥发性物的总量计,在树脂A共聚合完成后,聚合液中含组分(C)的非挥发性物为5~60%(重),或者将组分(C)混合和稳定在各单体中,然后使单体共聚合。特别是,共聚合制得树脂组分(A)完成后,无机氧化物溶胶分散组分(C)优选在加热或不加热下加到聚合液中,并稳定在分散液状态中。

通常加入稀释剂来控制用聚合制备树脂组分(A)后树脂液的浓度。无机氧化物溶胶分散组分(C)的加入代替加入稀释剂。

通过在树脂组分(A)共聚合完成后将无机氧化和溶胶分散组分加到聚合液中,使无机氧化物溶胶分散组分难以凝集。在以后阶段再加入无机氧化物溶胶分散组分的情况下,使无机氧化物溶胶分散组分难以凝集。在涂料组合物应用中,极大改进了静电涂布的操作效率、涂布的转移效率、颗粒的雾化和油漆膜的外观。所以,涂布过程生产线的操作效率极大改进,而且得到的油漆膜的外观很好。此外,当有机-无机复合物溶液的浓度增加时(组分(C)分散和稳定在该溶液中),粘度的增加相对较少,因此可很容易制得高固含量的涂料组合物。本发明的涂料组合物优选用作能减少环境污染的涂料组合物。

如上所述,在树脂组分(A)共聚合完成后优选加入无机氧化物溶胶分散组分(C)。术语“共聚合完成后”指玻璃化转变温度为50~120℃、数均分子量为2000~100000、羟基值为50~150mgKOH/g

和酸值为 $1\sim 25\text{mgKOH/g}$ 的树脂组成(A)制成后。聚合液可含有未反应的单体。

最好在温度不高于无机氧化物溶胶分散介质组分(C)的沸点下加入无机氧化物溶胶分散组分(C),更好在温度比无机氧化物溶胶分散介质组分(C)的沸点低 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下加入无机氧化物溶胶分散组分(C)。在加入分散组分(C)以前,聚合液优选含有 $40\sim 80\%$ (重)树脂材料,更优选 $50\sim 70\%$ (重)。

在透明涂料组合物的情况下,涂料组合物优选的制备方法包括这样一种制备方法,该包括将无机氧化物溶胶分散组分(C)混合和稳定在聚合溶剂中;然后在上述相同的条件下使单体共聚合,生成树脂组分(A);根据需要将树脂(A)、组分(B)的固化剂和所需的各种添加剂均匀混合,以及这样一种制备方法,该法包括将单体共聚合,生成树脂组分(A);然后在加热或不加热的条件下将无机氧化物溶胶分散组分加到和稳定在聚合液中;生成有机-无机复合溶液,无机氧化物溶胶分散和稳定在其中;根据需要将树脂(A)、组分(B)的固化剂和所需的各种添加剂均匀混合。

在瓷漆涂料组合物的情况下,本发明的涂料组合物可用以下步骤来制备:用分散机将所需的颜料与树脂组分(A)和/或分散剂等分散在一起,然后将它调制在上述透明涂料组合物中。根据需要使用的各种添加剂包括着色剂如染料、玻璃粉、铝粉和云母粉、填充剂、溶剂、颜料分散剂、流动控制剂、匀涂剂、防胶凝剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂和自由基清除剂。

使本发明涂料组合物固化所需的固化温度和时间受组分的种类和反应催化剂影响,固化温度通常为室温至 220°C ,而固化时间通常为 30 秒至 10 小时。

本发明的涂料组合物可用于单层油漆膜或多层油漆膜。

多层油漆膜包括用这样的涂布方法制备的多层油漆膜:将形成有色膜的组合物涂布在基材上形成底涂层膜,然后将这种涂料组合物的形成透明膜的组合物涂布在底涂料膜上,形成透明的表面涂料膜。

底涂层膜的形成有色膜的组合物含树脂粘合剂和颜料。树脂粘合剂包括各种粘合剂,如常规的丙烯酸树脂、聚酯树脂(含醇酸树脂)、聚氨酯树脂和蜜胺树脂。

底涂层膜的形成有色膜的组合物可含有至少一种常规添加剂,如表面活性剂、流平剂、触变剂、填充剂、消泡剂、有机溶剂和催化剂。

在形成有色膜的组合物中,颜料的数量优选为 1~80%(重),更优选 3—60%(重)。

颜料包括各种有机颜料和无机颜料。颜料的例子包括经表面处理的金属颜料,如云母形的铝、铜、黄铜、青铜、不锈钢、氧化铁,粉片形金属粉以及用二氧化钛或氧化铁涂覆的云母;无机颜料,如二氧化钛、氧化铁、黄色氧化铁和炭黑;有机颜料,如酞菁兰、酞菁绿和喹吖酮红色颜料;增量剂颜料,如沉淀硫酸钡、白土、氧化硅和滑石。

涂布涂料组合物形成多层油漆膜的方法包括这样一种方法,它包括将底涂层膜的形成有色膜的组合物加热或根据需要加入有机溶剂或反应性稀释剂来控制粘度;用常规的涂布机如空气喷涂机、静电空气喷涂机、辊涂机、淋涂机、蘸涂机等、刷涂机、刮条涂布机或涂布机,将形成有色膜的组合物涂布在基材上,其用量以形成厚度为 0.5~300 μm 的干膜;通常在 50~300 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 5 秒至 24 小时;随后用上述方法将形成透明膜的透明涂料膜组合物涂布在底涂层上,其用量以形成厚度为 10~100 μm 的干膜,优选 10~60 μm ;通常在 50~300 $^{\circ}\text{C}$ 固化 5 秒至 24 小时等,以及这样一种方法,它包括在两涂一烤涂布情况下,用适合的溶剂如有机溶剂稀释形成有色膜的组合物,以控制所需的粘度;用上述方法将底涂料组合物涂布在基材上,其用量以形成厚度 5~40 μm 的干膜,优选 7~35 μm ;在室温至 100 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 1~20 分,随后用上述方法将形成透明膜的透明涂料膜组合物涂布在底涂层上,其用量以形成厚度 10~100 μm 干膜,优选 10~60 μm ;通常在 50—300 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 5s 至 24h 等。优选的涂布方法是用上述方法中的空气喷涂法进行涂布。

另一种多层油漆膜包括用这样一种方法生产的,该法包括将有色的底涂料组合物涂布在基材上;随后将透明涂料组合物涂布在未

固化的有色涂层上;然后固化涂料;再用上透明涂料组合物涂布透明涂层并固化,其中透明涂料组合物是丙烯酸树脂-氨基塑料树脂涂料组合物,上透明涂料组合物是本发明的涂料组合物。有色的底涂料组合物类似于上述多层油漆膜中描述的。

丙烯酸树脂-氨基塑料树脂涂料组合物可用作涂布在未固化有色低涂层上的透明涂料组合物。丙烯酸树脂包括由(a)1~12个碳原子的烷基醇的(甲基)丙烯酸酯基、(b)含可聚合的双键和含羟基的单体和(c)含可聚合的双键和含羧基的单体以及任选的(d)苯乙烯、(e)丙烯腈和(f)另一种含可聚合双键的单体等共聚合制得的树脂。优选的氨基塑料树脂包括蜜胺树脂和脲胺树脂。氨基塑料树脂可一种使用,或两种或两种以上组合使用。氨基塑料树脂在分子中有两个或两个以上反应性基团,对氨基塑料没有特别的限制。在蜜胺树脂和脲胺树脂的分子中可有一个或多个三嗪环。在树脂中优选的反应性基团包括羟甲基、亚氨基和与甲醇或其丁醇醚化的基团。对在丙烯酸树脂-氨基塑料树脂涂料组合物中,丙烯酸树脂和氨基塑料树脂的化合物比没有特别的限制,优选为90:10至50:50,更优选80:20至60:40(份重)。

可将氨基塑料树脂的固化反应催化剂配制在丙烯酸树脂-氨基塑料树脂涂料组合物中。氨基塑料树脂的固化反应催化剂的优选例子是如磷酸固化催化剂、磺酸固化催化剂如甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸及其胺封端的化合物。固化反应催化剂可一种使用,或两种或两种以上组合使用,也可与其他化合物一起使用,以便控制固化时间。按在丙烯酸树脂-氨基塑料树脂涂料组合物中非挥发性物的总量计,固化反应催化剂的加入量优选为0.01至2%(重)。

在制备多层油漆膜的方法中,根据需要透明涂料组合物可含各种添加剂,如流动控制剂、流平剂、防胶凝剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂和自由基清除剂。

制备多层油漆膜的优选方法包括这样一种方法,它包括通过加热底涂层膜的形成有色膜的组合物或根据需要加入有机溶剂或反应性稀释剂来控制粘度;用常规的涂布机如空气喷涂机、静电空气喷涂

机、辊涂机、淋涂机、蘸涂机等、刷涂机、刮条涂布机或涂布机将形成有色膜的组合物涂布在基材上,其用量以形成厚度为 $5\sim 40\mu\text{m}$ 的干膜,优选 $7\sim 35\mu\text{m}$;通常在室温至 100°C 下放置 $1\sim 20$ 分;随后用上述方法将透明涂料组合物涂布在底涂层上,其用量以形成厚度为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 的干膜,优选 $10\sim 60\mu\text{m}$;通常在 $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下固化5秒至24小时等;然后用上述方法将上述透明涂料组合物涂布在透明涂层上,其用量以形成厚度为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的干膜,优选 $5\sim 20\mu\text{m}$;通常在 $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下固化5秒至24小时。

对涂料涂布的基材种类没有特别的限制,可使用各种有机或无机基材,如木材、玻璃、金属、织物、塑料、泡沫制品、弹性体、纸、陶瓷、混凝土和石膏板。可用一种或多种涂料组合物处理基材表面和涂布表面。

用本发明的涂料组合物制得的经涂布的制品包括建筑物、结构物、木材制品、金属制品、塑料制品、橡胶制品、普通纸、陶瓷制品和玻璃制品,特别是汽车、汽车零件(如车身、保险杠、阻流板、镜子、轮子如铝轮和内包装材料,以及由各种材料制成的零件),金属板如钢板,两轮手推车,两轮手推车零件,道路材料(如钢轨和交通信号灯)、隧道材料(如侧壁板),船舶容器,铁路车辆,飞机,印刷板,印刷机零件;家具,乐器,家用电具,建筑材料,容器,办公用品,体育用品和玩具。

本发明的涂料组合物除用于涂料组合物外,还可用于油墨、粘合剂和模具。

实施例

参考以下实施例详细地说明本发明;但是,这些实施例仅用来说明本发明,而不是对本发明范围的限制。

试验板的制备和固化膜性能的评价进行如下。

(1)透明涂层试验板的制备

将烘烤用环氧树脂涂料组合物(EPICO PRLMER NO.1000 BF2,一种NOF CORPORATION的产品)涂布在冷轧钢板(JISG-3141)上,其用量以形成厚度 $20\mu\text{m}$ 的干膜;然后将钢板在 160°C 下烘烤20分。将含聚氨酯树脂的涂料组合物 HIGHORETHANE

No.5000(白色)(注册商标,一种 NOFCORPORATION 的产品)和固化剂 HIGHORETHANE CORINGAGENT HA(注册商标,一种 NOF CORPORATION 的产品)按重量比 6:1 的混合物涂布在底涂层上,其用量以形成厚度 $25\mu\text{m}$ 的干膜;将钢板在 80°C 的强制干燥条件下干燥 30 分;然后放置一夜制得试验板。

(2) 瓷漆涂层试验板的制备

将烘烤用环氧树脂涂料组合物(EPICO PRIMER NO.1000 BF2,一种 NOF CORPORATION 的产品)涂布在冷轧钢板上,其用量以形成厚度为 $20\mu\text{m}$ 的干膜;然后将钢板在 160°C 下烘烤 20 分制得试验板。

(3) 固化膜性能的评价

(a) 60 度镜面光洁度

根据日本工业标准 K-5400(1990)7 测量固化膜的 60 度镜面光洁度(G_s60°)。

(b) 成象清晰度

按以下标准用肉眼观测来评价固化膜的成象清晰度。

- :当荧光灯照射在固化膜上时,荧光灯清晰可见。
- △:当荧光灯照射在固化膜上时,荧光灯的轮廓模糊可见。
- ×:当荧光灯照射在固化膜上时,荧光灯十分模糊。

(c) 加速耐候试验

使用日光碳弧灯的耐候试验机(日本工业标准 D-0205.5.4),将试验样片暴露,并测量固化膜的 60 度镜面光洁度保留率(日本工业标准 K-5400(1990)7.6)。

(d) 防湿性

将试验样片在 $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 95% 或更高下暴露 240 小时,然后取出。取出 2 小时后用肉眼观测试验样片的表面状况,并按以下标准评价。

- :与原试验样片相比,未观测到试验样片的光泽和表面状况有变化。
- △:与原试验样片相比,观测到试验样片的光泽和起泡有小部分变

化。

×:与原试验样片相比,观测到试验样片的光泽和起泡有明显变化。

(e)耐二甲苯揉搓性

用浸泡二甲苯的法兰绒在试验样片上往返揉搓 100 次。用肉眼观测试验样片的表面状况,并按以下标准评价。

○:与原试验样片相比,未观测到试验样片的光泽度和表面状况有变化。

△:与原试验样片相比,观测到试验样片的光泽度有小部分变化。

×:与原试验样片相比,观测到试验样片的光泽度有明显变化。

(f)耐酸性

按日本工业标准 K-5400(1990)8.22 进行耐酸性试验,并按以下标准评价耐酸性。

○:与原试验样片相比,未观测到试验样片的光泽度和褪色有变化。

△:与原试验样片相比,观测到试验样片的光泽度和褪色有小部分变化。

×:与原试验样片相比,观测到试验样片的光泽度和褪色有明显变化。

(g)耐碱性

按日本工业标准 K-5400(1990)8.21 进行耐碱性试验,并按以下标准评价耐碱性。

○:与原试验样片相比,未观测到试验样片的光泽度和褪色有变化。

△:与原试验样片相比,观测到试验样片的光泽度和褪色有小部分变化。

×:与原试验样片相比,观测到试验样片的光泽度和褪色有明显变化。

(h)抗油墨污染性

在试验样片上画上油墨线,然后将试验样片在 80℃ 下加热 5 小时。然后用浸泡二甲苯的法兰绒擦油墨线。用肉眼观测试验样片的表面状况,并按以下标准评价。

○:完全擦掉油墨线,不留下痕迹。

△:观测到小部分油墨线的痕迹。

×:油墨线的痕迹清晰可见。

(i) 铅笔硬度

按日本工业标准 K-5400(1990)8.4.2 测量铅笔硬度。

(j) 粘合性

用日本工业标准 K-5400(1990)8.5.1 进行粘合性试验,并用以下标准评价粘合性。

○:10 点

△:8 点

×:不大于 6 点

(k) 厚固化膜的外观

制备固化膜,得到厚度为 $60\mu\text{m}$ 的干膜。用肉眼观测表面状况,并按以下标准评价。

○:良好

△:在一部分膜表面上有爆孔印

×:在所有膜表面上有爆孔印

(l) 大气暴露中的污染性

试验样片的大气暴露试验进行 3 个月,用 SM 颜色计算机 SM-4-MCH(一种 SUGA TEST MACHINE Co. LTD 的产品)测量,通过从大气暴露前的初始 L 值减去大气暴露后的 L 值计算的差值 (ΔL) 来评价污染性。

(4) 加工性

(m) 雾化

观测涂布时的雾化条件,并按以下标准评价。

◎:很好

○:好

△:部分雾化差

×:全部雾化差

(n) 转移效率

转移效率指雾化的涂料组合物在基材上的转称效率。通过观测

涂料组合物雾的扩展速率以及雾在基材上转移速率,按以下标准来评价转移效率。

◎:很好

○:好

△:在部分基材上差

×:在全部基材上差

(o)清除污染物后的污染

用离子交换水浸泡的纱布在暴露过的试验样片的表面上往返擦 10 次,换纱布;然后离子交换水浸泡的新纱布往返擦 10 次以除去污染物。然后用干纱布擦去试验样片上的水。用颜色计算机测量,通过大气暴露前的初始 L 值减去大气暴露后的 L 值计算的差值(ΔL)来评价固化膜的污染性。

制备实施例 1

将 50 份重二甲苯和 50 份重乙酸异丁酯装入有搅拌器、温度计、回流冷凝器和滴液漏斗的反应器中,然后将混合物加热并保持在 110℃ 下。然后在 2 小时内将 61 份重甲基丙烯酸甲酯、19 份重丙烯酸丁酯、19 份重甲基丙烯酸 2-乙基己酯、1 份重甲基丙烯酸和 2 份重 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)的混合物滴加到保持在 110℃ 下的混合物中。滴加完后,将混合物在 110℃ 下搅拌 1 小时,然后将 0.2 份重 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)和 2 份重乙酸异丁酯加入,将混合物再搅拌 1 小时。聚合完全后,得到含有 50.2% (重)非挥发性物的树脂溶液。

得到的树脂的玻璃化转变温度为 50℃、数均分子量为 4800、羟基值为 80mgKOH/g 和酸值为 7mgKOH/g。

制备实施例 2

使用表 1~4 所示种类和数量的溶剂、单体和聚合引发剂,按制备实施例 1 中描述的相同方法制备树脂溶液。

制得的树脂的性质列入表 1~4。

表 1

制备实施例		1	2	3	4
初始料(份重)	二甲苯	50	50	50	50
	乙酸异丁酯	50	50	50	50
滴加料(份重)	甲基丙烯酸甲酯	61	70	78	80
	丙烯酸丁酯	19	10	2	—
	甲基丙烯酸环己酯	—	—	—	—
	甲基丙烯酸异降冰片基酯	—	—	—	—
	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	19	19	19	19
	FM-2	—	—	—	—
	甲基丙烯酸	1	1	1	1
	苯乙烯	—	—	—	—
	丙烯腈	—	—	—	—
	ABMBN	2	2	2	2
补加料(份重)	ABMBN	0.2	0.2	0.2	0.2
	乙酸异丁酯	2	2	2	2
合计(份重)		204.2	204.2	204.2	204.2
非挥发性物浓度%(重)		50.2	50.1	50.0	50.2
树脂性质	玻璃化转变温度(℃)	50	70	90	95
	数均分子量	4800	4800	4700	4800
	羟基值(mgKOH/g)	80	80	80	80
	酸值(mgKOH/g)	7	7	7	7

注:

FM-2: ϵ -己内酯改性的羟基甲基丙烯酸酯(商品名, Daical
Chemical Industries, Ltd. 产品)

ABMBN: 2,2'-偶氮(2-甲基丁腈)

表 2

制备实施例		5	6	7	8
初始料(份重)	二甲苯	50	50	50	50
	乙酸异丁酯	50	50	50	50
滴加料(份重)	甲基丙烯酸甲酯	75	63	71	67
	丙烯酸丁酯	12	8	10	11
	甲基丙烯酸环己酯	—	—	—	—
	甲基丙烯酸异降冰片基酯	—	—	—	—
	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	12	28	18.7	18.9
	FM-2	—	—	—	—
	甲基丙烯酸	1	1	0.3	3.1
	苯乙烯	—	—	—	—
	丙烯腈	—	—	—	—
	ABMBN	2	2	2	2
补加料(份重)	ABMBN	0.2	0.2	0.2	0.2
	乙酸异丁酯	2	2	2	2
合计(份重)		204.2	204.2	204.2	204.2
非挥发性物浓度%(重)		50.3	50.0	50.2	50.1
树脂性质	玻璃化转变温度(℃)	70	70	70	70
	数均分子量	5000	4700	4900	4800
	羟基值(mgKOH/g)	50	120	80	80
	酸值(mgKOH/g)	7	7	2	20

表 3

制备实施例		9	10	11	12
初始料 (份重)	二甲苯	50	50	50	50
	乙酸异丁酯	50	50	50	50
滴加料 (份重)	甲基丙烯酸甲酯	70	21	42	—
	丙烯酸丁酯	10	6	6	—
	甲基丙烯酸环己酯	—	51	30	—
	甲基丙烯酸异降冰片基酯	—	—	—	80
	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	19	21	21	19
	FM-2	—	—	—	—
	甲基丙烯酸	1	1	1	1
	苯乙烯	—	—	—	—
	丙烯腈	—	—	—	—
	ABMBN	1	2	2	2
补加料 (份重)	ABMBN	0.2	0.2	0.2	0.2
	乙酸异丁酯	2	2	2	2
合计(份重)		203.2	204.2	204.2	204.2
非挥发性物浓度%(重)		50.2	50.2	50.2	50.1
树脂性质	玻璃化转变温度(℃)	70	70	73	99
	数均分子量	12000	4900	5000	4600
	羟基值(mgKOH/g)	80	90	90	80
	酸值(mgKOH/g)	7	6	6	7

表 4

制备实施例		13	14
初始料 (份重)	二甲苯	50	50
	乙酸异丁酯	50	50
滴加料 (份重)	甲基丙烯酸甲酯	34	20
	丙烯酸丁酯	—	—
	甲基丙烯酸环己酯	35	15
	甲基丙烯酸异降水片基酯	—	—
	甲基丙烯酸2-羟乙酯	10	10
	FM-2	20	20
	甲基丙烯酸	1	1
	苯乙烯	—	17
	丙烯腈	—	17
	ABMBN	2	2
补加料 (份重)	ABMBN	0.2	0.2
	乙酸异丁酯	2	2
合计(份重)		204.2	204.2
非挥发性物浓度%(重)		50.2	50.2
树脂性质	玻璃化转变温度(℃)	58	59
	数均分子量	5000	4900
	羟基值(mgKOH/g)	74	74
	酸值(mgKOH/g)	7	7

制备实施例 15

将 1000 份重 SNOWTEX NIBK-ST(一种 Nissan Chemical Industries, Ltd. 的产品, 一种平均粒度为 30nm、非挥发性物 30% (重)、溶剂为甲基异丁基酮的氧化硅溶胶分散组分和 40 份重 A-163(一种 Nippon Unicar Co., Ltd. 的产品, 硅烷偶合剂)加至装有搅拌器、温度计、有 Dean Stark 阱的回流冷凝器和滴液漏斗的反应器中, 然后将混合物加热并在 80℃ 下保持 8 小时。得到 1020 份重用硅烷偶合剂表面处理的氧化硅溶胶。氧化硅溶胶分散组分的平均粒度为 32nm。

制备实施例 16

使用表 5 所示种类和数量的溶剂、单体和聚合引发剂, 按制备实施例 1 中描述的相同方法来制备树脂溶液。

制得的树脂的性质列入表 5。

表 5

制备实施例		16
初始料(份重)	二甲苯	50
	乙酸异丁酯	50
滴加料(份重)	甲基丙烯酸甲酯	66
	丙烯酸丁酯	13
	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	19
	甲基丙烯酸三甲氧基甲基硅烷基丙酯	1
	甲基丙烯酸	1
	ABMBN	2
补加料(份重)	ABMBN	0.2
	乙酸异丁酯	2
合计(份重)		204.2
非挥发性物浓度%(重)		50.2
树脂性质	玻璃化转变温度(℃)	65
	数均分子量	5000
	羟基值(mgKOH/g)	80
	酸值(mgKOH/g)	7

实施例 1

在搅拌下,将 45.0 份重在制备实施例 1 中制得的树脂溶液、4.5 份重环己酮、41.2 份重在制备实施例 15 中制得的表面处理的氧化硅溶胶、0.8 份重 TINUVIN 900(一种 Ciba-Geigy Co. 的产品,紫外线吸收剂)、0.2 份重 TINUVIN 292(一种 Ciba-Geigy Co. 产品,受阻胺抗氧剂)、1.0 份重 BYK-358(一种 BYK Chemie 产品,流平剂)、1.0 份重 1%(重)SCAT-8 溶液(一种 Sankyo Organic Synthesis Co. Ltd. 产品,锡固化催化剂)和 6.3 份重 DURANATE THA-

100(一种 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. 产品, 六亚甲基二异氰酸酯的聚合物混合)混合, 制备涂料组合物。

涂料组合物用 SOLVESSO #100 R(一种 Esso Co. 的产品)和环己酮按 50:50 重量比的混合物稀释, 使 20℃ 下 4 号福特杯测量的粘度为 15 秒, 用空气喷涂(雾化压力: 5kg/cm²)法将稀释的涂料组合物涂布在透明涂层试验板上, 其用量以形成厚度 30μm 的干膜。涂布的透明涂层试验样板在 80℃ 下强制干燥 30 分。在室温下放置 3 天后, 评价固化膜的性能。

在涂料组合物中各组分的配比和烘烤条件列入表 6, 固化膜的性能列入表 9。

实施例 2~15

按实施例 1 描述的相同方法, 按表 6~8 中所列配比制备涂料组合物后, 在试验板上制成固化膜。形成固化膜的烘烤条件和强制干燥条件列入表 6~8, 固化膜的性能列入表 9~11。

实施例 16

通过将 52.5 份重氧化钛(DUPONT TITANIUM R-960, 一种 Dupont Co. 的产品)、35.0 份重实施例 1 制得的树脂溶液和 12.5 份重环己酮在 3000 转/分下在电动研磨机(一种 Eiger Japan Co. 的产品)中混合和分散 40 分, 制得颜料分散的涂料组合物。

在搅拌下, 将 46.9 份重该颜料分散的涂料组合物、22.0 份重制备实施例 1 制得的树脂溶液、3.0 份重环己酮、20.5 份重在制备实施例 15 中制得的表面处理的氧化硅溶胶、0.2 份重 TINUVIN 292、1.0 份重 BYK-358、1.0 份重 1%(重)SCAT-8 溶液和 5.4 份重 DURANATE THA-100 混合, 制得涂料组合物。

此外, 用 SOLVESSO #100 R(一种 Esso C. 的产品)和环己酮按重量比 50:50 的溶剂混合物稀释涂料组合物, 使用 4 号福特杯在 20℃ 下测量的粘度为 15 秒, 用空气喷涂(雾化压力 5kg/cm²)法将稀释的涂料组合物涂布在试验板上, 其用量以形成厚度 30μm 的干燥。将试验板在 80℃ 下强制干燥 30 分。在室温下放置 3 天后, 评价固化膜的性能。

固化膜的性能列入表 12。

表 6

实施例			1	2	3	4	5
配比(份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	1	2	3	4	5
		配方重	45.0	45.0	49.6	46.9	45.8
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶	—	41.2	—	—	—
		制备实施例 15	41.2	—	29.0	15.7	40.9
	固化剂	DURANATE THA-100	6.3	6.3	—	—	5.7
		DURANATE 24A-100	—	—	—	9.9	—
		DISMODUR BL-3175	—	—	13.4	—	—
	溶剂	环己酮	4.5	4.5	5.0	6.5	4.6
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUNIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK-358	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	SCAT-8(10%(重)溶液)	—	—	1.0	—	—
		SCAT-8(1%(重)溶液)	1.0	1.0	—	1.0	1.0
	合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH(摩尔比)			1.0	1.0	—	1.0	1.0
氧化硅溶胶非挥发性物/总非挥发性物 (%(重))			30.0	30.0	20.0	10.0	30.0
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	80	80	150	80	80
		时间(分)	30	30	20	30	30

注

DURANATE 24A - 100: 一种 Asahi Chemical Industries Co. Ltd. 的产品, 六亚甲基二异氰酸酯的聚合物。

DESMODUR BL - 3175: 一种 Sumitomo Bayer Urethane Co.
Ltd, 的产品, 封端的六亚甲基二异氰
酸酯的聚合物。

表 7

实施例			6	7	8	9	10
配比(份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	6	7	8	9	10
		配方重	52.0	54.6	54.6	69.8	47.2
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶	-	-	-	-	-
		制备实施例 15	29.9	29.2	29.2	14.9	29.5
	固化剂	DURANATE THA-100	-	7.7	7.7	-	-
		DURANATE 24A-100	9.9	-	-	5.3	-
		DISMODUR BL-3175	-	-	-	-	15.7
	溶剂	环己酮	5.2	5.5	5.5	7.0	4.7
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
		BYK-358	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化、 催化剂	SCAT-8(10% (重)溶液)	-	-	-	-	1.0
		SCAT-8(1% (重)溶液)	1.0	1.0	1.0	1.0	-
	合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH (摩尔比)			0.8	1.0	1.0	0.6	1.1
氧化硅溶胶非挥发性物/总非挥发性物 (%(重))			20.0	20.0	20.0	10.0	20.0
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	80	80	80	80	150
		时间(分)	30	30	30	30	20

表 8

实施例			11	12	13	14	15
配比(份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	11	12	13	14	11
		配方重	53.6	62.0	36.4	21.8	53.6
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶	—	—	—	—	—
		制备实施例 15	29.5	16.2	51.9	69.9	29.5
	固化剂	DURANATE THA - 100	8.5	—	—	—	—
		DURANATE 24A - 100	—	12.6	5.1	3.1	—
		DISMODUR BL - 3175	—	—	—	—	—
	溶剂	环己酮	5.4	6.2	3.6	2.2	6.4
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK - 358	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	SCAT - 8 (10% (重)溶液)	—	—	—	—	—
		SCAT - 8 (1% (重)溶液)	1.0	1.0	1.0	1.0	—
	合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH (摩尔比)			1.1	1.6	1.2	1.2	1.1
氧化硅溶胶非挥发性物/总非挥发性物 (%(重))			20.0	10.0	40.0	60.0	20.0
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	80	80	80	80	120
		时间(分)	30	30	30	30	30

表 9

实施例			1	2	3	4	5
涂布法操作效率		雾化	○	○	○	○	○
		转移效率	○	○	○	○	○
固化膜性能	60°光泽度		93	91	91	86	92
	成象清晰度		○	○	○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	100	100	100	99	100
		2000 小时	99	97	99	99	98
		3000 小时	95	95	96	97	95
		4000 小时	92	93	93	96	90
		5000 小时	91	92	91	93	87
		6000 小时	90	92	91	92	85
	防湿性		○	○	○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○	○	○
		红	○	○	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		3H	3H	4H	4H	3H
	铅笔硬度(模糊)		F	H	H~2H	H	H
	粘合性		○	○	○	○	○
	厚涂层的外观		△	△	△	△	△
大气暴露中的抗污性(△L)		0.8	3.0	1.0	1.5	0.7	
去污染后的污染物(△L)		0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	

表 10

实施例			6	7	8	9	10
涂布法操作效率	雾化		○	○	○	○	○
	转移效率		○	○	○	○	○
固化膜性能	60°光泽度		91	93	88	90	91
	成象清晰度		○	○	○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	100	100	98	100	99
		2000 小时	98	98	97	98	97
		3000 小时	95	95	94	96	93
		4000 小时	91	93	90	94	93
		5000 小时	90	91	87	93	92
		6000 小时	90	88	84	93	90
	防湿性		○	○	○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○	○	○
		红	○	○	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		4H	4H	4H	4H	4H
	铅笔硬度(模糊)		2H	H	H	H	2H
	粘合性		○	○	○	○	○
	厚涂层的外观		△	△	△	△	△
	大气暴露中的抗污性(△L)		1.0	1.1	1.1	1.6	1.0
	去污染后的污染物(△L)		0.1	0.2	0.2	0.1	0.3

表 11

实施例			11	12	13	14	15
涂布法操作效率	雾化		○	○	○	○	○
	转移效率		○	○	○	○	○
固化膜性能	60°光泽度		91	85	94	94	91
	成象清晰度		○	○	○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	99	99	99	99	99
		2000 小时	99	98	97	94	99
		3000 小时	98	98	93	90	98
		4000 小时	96	95	90	87	96
		5000 小时	95	94	84	92	95
		6000 小时	93	91	82	79	93
	防湿性		○	○	○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○	○	○
		红	○	○	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		4H	4H	2H	3H	4H
	铅笔硬度(模糊)		H	H~2H	H	H	H
	粘合性		○	○	○	○	○
	厚涂层的外观		△	△	△	△	△
	大气暴露中的抗污性(△L)		1.1	1.6	0.5	0.4	0.9
	去污染后的污染物(△L)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

表 1 2

实施例		16	
涂布法操作效率	雾化	○	
	转移效率	○	
固化膜性能	60°光泽度		90
	成象清晰度		○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	100
		2000 小时	99
		3000 小时	95
		4000 小时	92
		5000 小时	87
		6000 小时	85
	防湿性		○
	耐二甲苯揉搓性		○
	耐酸性		○
	耐碱性		○
	耐油墨污染	黑	○
		红	○
	铅笔硬度(破裂)		4H
	铅笔硬度(模糊)		2H
	粘合性		○
	厚涂层的外观		△
	大气暴露中的抗污性(△L)		1.0
	去污染后的污染物(△L)		0.1

参考例 1~3

使用表 13 中所列种类和数量的溶剂、单体和聚合引发剂,按制备实施例 1 中描述的相同方法制备树脂溶液。

制得的树脂的性质列入表 13。

表 13

参考例		1	2	3
初始料(份重)	二甲苯	50	50	50
	乙酸异丁酯	50	50	50
滴加料(份重)	甲基丙烯酸甲酯	50	67.2	63.6
	丙烯酸丁酯	30	27.7	2.5
	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	19	4.6	—
	丙烯酸 2-羟乙酯	—	—	33.1
	甲基丙烯酸	1	0.5	0.8
	ABMBN	2	2	2
补加料(份重)	ABMBN	0.2	0.2	0.2
	乙酸异丁酯	2	2	2
合计(份重)		204.2	204.2	204.2
非挥发性物浓度(%(重))		50.2	50.1	50.2
树脂性质	玻璃化转变温度℃	30	40	50
	数均分子量	4900	4900	4800
	羟基值(mgKOH/g)	80	20	160
	酸值(mgKOH/g)	7	3	5

对比例 1

在搅拌下,将 49.6 份参改例 1 中制得的树脂溶液、5.0 份重环己酮、29.0 份重制备实施例 15 中制得的表面处理的氧化硅溶胶、

0.8 份重 TINUVIN 900(上述的)、0.2 份重 TINUVIN 292(上述的)、1.0 份重 BYK-358、1.0 份重 10%(重)SCAT-8 溶液和 13.4 份重 DESMODUR BL-3175 混合,制得涂料组合物。

用 SOLVESSO #100 $\text{\textcircled{R}}$ (一种 Esso Co. 的产品)和环己酮按重量比 50:50 的混合物稀释涂料组合物,使用 4 号福特杯在 20℃ 下测量的粘度为 15 秒,用空气喷涂(雾化压力 5kg/cm²)法将稀涂料组合物涂布在透明涂层试验板上,其用量以形成厚度 30 μm 的干膜。将涂布的透明涂层试验板在 140℃ 下烘烤 30 分。然后在室温下放置 3 天,评价固化膜的性能。

在涂料组合物中各组分的配制比、烘烤条件和强制干燥条件列入表 14,固化膜的性能列入表 16。

对比例 2~7

用表 14 所列的配制比,按对比例 1 描述的相同方法制备涂料组合物后,在试验板上制成固化膜。在制成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 15,固化膜的性能列入表 17。

表 14

对比例			1	2	3	4	5
配比(份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	1	2	3	4	5
		配方重	49.6	72.3	60.6	74.4	18.9
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶	-	-	16.4	-	-
		制备实施例 15	29.0	14.5	-	4.8	73.4
	固化剂	DURANATE THA - 100	-	3.0	-	-	2.5
		DURANATE 24A - 100	-	-	13.9	10.4	-
		DISMODUR BL - 3175	13.4	-	-	-	-
	溶剂	环己酮	5.0	7.2	6.1	7.4	1.9
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK - 358	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化剂	SCAT - 8(10% (重)溶液)	1.0	-	-	-	-
		SCAT - 8(1% (重)溶液)	-	1.0	1.0	1.0	1.0
	合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH (摩尔比)			1.0	1.2	0.9	1.1	1.0
氧化硅溶胶非挥发性物/总非挥发性物 (%(重))			20.0	10.0	10.0	2.9	64.9
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	150	80	80	80	80
		时间(分)	20	30	30	30	30

表 15

对比例			6	7
配比(份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	AROTAN UW2818	AROTAN UW2818
		配方重	100	100
	有机氧化硅溶胶		50	-
	有机氧化钛溶胶		-	50
	固化剂	DURANATE THA - 100	-	-
		DURANATE 24A - 100	-	-
		DISMODUR BL - 3175	-	-
		CORONATE 2515	35.8	35.8
	溶剂	环己酮	-	-
	添加剂	TINUVIN 900	-	-
		TINUVIN 292	-	-
		BYK - 358	-	-
	固化催化剂	SCAT - 8(10% (重)溶液)	-	-
		SCAT - 8 (1% (重)溶液)	-	-
	合计		185.8	185.8
NCO/OH (摩尔比)			-	-
氧化硅溶胶非挥发性物/总非挥发性物 (%(重))			10.8	-
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	160	160
		时间(分)	20	20

AROTAN UW2818: 一种 Nippon Shokubai Co., Ltd. 的产品, 丙烯酸多元醇树脂, 非挥发性物 60% (重)

CORONATE 2515: 一种 Nippon Polyurethane Kogyo Co., Ltd. 的产品, 异氰酸酯, 非挥发性物 80% (重)

有机氧化硅溶胶: 非挥发性物 30% (重)

有机氧化钛溶胶: 非挥发性物 30% (重)

表 16

对比例			1	2	3	4	5
涂布法 操作效率	雾化		○	○	○	△	○
	转移效率		○	○	○	○	○
固化膜 性能	60°光泽度		92	92	91	93	85
	成象清晰度		○	○	○	○	×
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	98	97	91	98	90
		2000 小时	90	91	75	91	81
		3000 小时	84	80	53 *	77	50 *
		4000 小时	71	68	42	68	38
		5000 小时	60	53	30	60	22
		6000 小时	49	39	15	51	12
	防湿性		○	○	○	○	△
	耐二甲苯揉搓性		○	×	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	△
	耐油墨污染	黑	△	△	○	△	○
		红	×	×	△	△	△
	铅笔硬度(破裂)		2H	2H	3H	3H	4H
	铅笔硬度(模糊)		HB	HB	F	F	2H
	粘合性		○	○	○	○	△
	厚涂层的外观		△	△	△	△	△
	大气暴露中的抗污性(△L)		1.1	1.5	1.5	5.0	0.5
	去污染后的污染物(△L)		1.0	1.4	1.3	2.0	0.1

* : 存在龟裂

表 17

对比例		6	7	
涂布法操作效率	雾化	△	△	
	转移效率	×	×	
固化膜性能	60°光泽度		91	90
	成象清晰度		○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	97	91
		2000 小时	80	78
		3000 小时	71	57
		4000 小时	50	48
		5000 小时	27	35
		6000 小时	15	21
	防湿性		○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○
	耐酸性		○	○
	耐碱性		○	○
	耐油墨污染	黑	△	△
		红	×	×
	铅笔硬度(破裂)		4H	2H
	铅笔硬度(模糊)		H	HB
	粘合性		○	○
	厚涂层的外观		×	×
	大气暴露中的抗污性(△L)		6.0	7.5
	去污染后的污染物(△L)		3.8	5.9

实施例 17

在搅拌下,将 45.0 份重制备实施例 1 中制得的树脂溶液、4.5 份重环己酮、41.2 份重制备实施例 15 中制得的表面处理的氧化硅溶胶、0.8 份重 TINUVIN 900 (一种 Ciba-Geigy 的产品,紫外线吸收剂)、0.2 份重 TINUVIN 292 (一种 Ciba-Geigy 的产品,受阻胺抗氧剂)、1.0 份重 BYK-358 (一种 Bickemy Co., 的产品,流平剂)、7.3 份重 VNAN220 (一种 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. 的产品,蜜胺树脂)混合,制得涂料组合物。

用 SOLVESSO #100 (一种 Esso Co. 的产品)和环己酮按重量比 50:50 的溶剂混合物稀释涂料组合物,使用 4 号福特杯在 20℃ 下测量的粘度为 15 秒,用空气喷涂(雾化压力 5kg/cm²)法将稀释的涂料组合物涂布在透明涂层试验板上,其用量以形成厚度 30μm 的干膜。将涂布的透明涂层试验板在 140℃ 下烘烤 30 分。在室温下放置 3 天后,评价固化膜的性能。

涂料组合物中各组分的配制比、烘烤条件和强制干燥条件列入表 18,固化膜的性能列入表 21。

实施例 18~30 和 32

用表 8~20 所列的配方,按实施例 17 中描述的相同方法制备涂料组合物后,在试验板上制成固化膜。制成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 18~20,固化膜的性能列入表 21~23。

实施例 31

将 52.5 份重氧化钛 (DUPONT TITANIUM R-960, 一种 Dupont Co. 的产品)、35.0 份重制备实施例 1 中制得的树脂溶液和 12.5 份重环己酮在电动研磨中在 3000 转/分下混合和分散 40 分,制得颜料分散的涂料组合物。

在搅拌下,将 46.9 份重该颜料分散的涂料组合物、22.0 份重制备实施例 1 中制得的树脂溶液、3.0 份重环己酮、20.5 份重制备实施例 15 中制得的表面处理的氧化硅溶胶、0.2 份重 TINUVIN 292、1.0 份重 BYK-358、6.4 份重 UVAN 220 (一种 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. 的产品,蜜胺树脂)混合,制得涂料组合物。

用 SOLVESSO #100 $\text{\textcircled{R}}$ (一种 Esso Co. 的产品) 和环己酮按重量比 50:50 的溶剂混合物稀释涂料组合物, 使用 4 号福特杯在 20°C 下测量的粘度为 15 秒, 用空气喷涂 (雾化压力 $5\text{kg}/\text{cm}^2$) 法将稀释的涂料组合物涂布在试验板上, 其用量以形成厚度 $30\mu\text{m}$ 的干膜。将试验板在 140°C 下烘烤 30 分。在室温下放置 3 天后, 评价固化膜的性能。

固化膜的性能列入表 23。

表 18

实施例			17	18	19	20	21
配比 (份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	1	2	3	4	5
		配方重	45.0	45.0	50.0	80.0	45.0
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶	—	35.9	—	—	—
		制备实施例 15	35.9	—	33.0	5.0	40.9
	固化剂	UVAN 220	12.6	12.6	—	—	7.4
		UVAN 122	—	—	—	6.5	—
		CYMEL 370	—	—	10.0	—	—
	溶剂	环己酮	4.5	4.5	5.0	6.5	4.6
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK - 358	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	Nacure 4054	—	—	—	—	0.1
	合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
丙烯酸/蜜胺(非挥发性物重量比)		75/25	75/25	76/24	91/9	84/16	
氧化硅溶胶非挥发性物总非挥发性物 (%(重))		26.3	26.3	20.0	10.0	31.2	
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	140	140	140	130	140
		时间(分)	30	30	20	30	30

注

UVAN 220: 一种 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. 的产品, 蜜胺树脂
(非挥发性物 60%(重))

UVAN 122: 一种 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. 的产品, 蜜胺树脂
(非挥发性物 60%(重))

CYMEL 370: 一种 Mitsui Cytec Co., Ltd. 的产品, 蜜胺树脂(非挥发
性物 80%(重))

Nacure 4054: 一种 King Industry Co., Ltd. 的产品, 磷酸型固化催化
剂。

表 19

实施例			22	23	24	25	26
配比 (份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	6	7	8	9	10
		配方重	52.0	54.6	54.6	70.0	50.0
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶	—	—	—	—	—
		制备实施例 15	32.0	27.8	27.8	15.0	30.0
	固化剂	UVAN 220	—	—	—	—	—
		UVAN 122	8.7	—	—	6.0	—
		CYMEL 370	—	10.0	10.0	—	13.3
	溶剂	环己酮	5.2	5.5	5.5	7.0	4.7
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK - 358	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	Nacure 4054	0.1	0.1	0.1	—	—
	合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
丙烯酸/蜜胺(非挥发性物重量比)			83/17	77/23	77/23	91/9	70/30
氧化硅溶胶非挥发性物总非挥发性物 (%(重))			23.5	19.1	19.1	10.4	20.1
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	140	130	120	140	140
		时间(分)	30	30	30	30	30

表 20

实施例			27	28	29	30	32
配比 (份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	Prep. Ex. 11	Prep. Ex. 12	Prep. Ex. 13	Prep. Ex. 14	Prep. Ex. 16
		配方重	53.6	63.0	36.4	23.7	45.0
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶	—	—	—	—	—
		制备实施例 15	29.5	16.2	52.9	68.0	35.9
	固化剂	UVAN 220	9.5	—	—	—	12.6
		UVAN 122	—	12.6	5.1	4.1	—
		CYMEL 370	—	—	—	—	—
	溶剂	环己酮	5.4	6.2	3.6	2.2	4.5
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK - 358	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	Nacure 4054	—	—	—	—	—
	合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
丙烯酸/蜜胺(非挥发性物重量比)			83/17	81/19	86/14	83/17	75/25
氧化硅溶胶非挥发性物总非挥发性物 (%(重))			21.3	11.0	42.7	58.7	26.3
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	140	140	130	130	140
		时间(分)	30	30	30	30	30

表 21

实施例			17	18	19	20	21
涂布的操作效率		雾化	○	○	○	○	○
		转移效率	○	○	○	○	○
固化膜性能	60°光泽度		92	92	91	94	93
	成象清晰度		○	○	○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	100	99	98	99	100
		2000 小时	98	99	97	98	98
		3000 小时	95	97	94	95	95
		4000 小时	92	96	90	93	90
		5000 小时	90	93	87	91	87
		6000 小时	88	90	83	86	81
	防湿性		○	○	○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○	○	○
		红	○	○	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		3H	3H	3H	3H	3H
	铅笔硬度(模糊)		H	H	H	H	H
	粘合性		○	○	○	○	○
	厚涂层的外观		△	△	△	△	△
	大气暴露中的抗污性(ΔL)		0.9	0.8	1.2	1.5	0.6
	去污染后的污染物(ΔL)		0.3	0.3	0.4	0.5	0.2

表 2 2

实施例			22	23	24	25	26
涂布的操作效率	雾化		○	○	○	○	○
	转移效率		○	○	○	○	○
固化膜性能	60°光泽度		91	95	90	91	92
	成象清晰度		○	○	○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	99	100	99	100	100
		2000 小时	98	98	97	99	97
		3000 小时	96	96	93	94	95
		4000 小时	93	94	93	92	93
		5000 小时	91	93	89	89	90
		6000 小时	88	91	87	86	87
	防湿性		○	○	○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○	○	○
		红	○	○	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		2H	2H	2H	3H	3H
	铅笔硬度(模糊)		F	H	H	H	H
	粘合性		○	○	○	○	○
	厚涂层的外观		△	△	△	△	△
	大气暴露中的抗污性(△L)		1.1	1.2	1.3	1.7	1.0
	去污染后的污染物(△L)		0.5	0.6	0.6	0.4	0.2

表 23

实施例			27	28	29	30	31	32
涂布的操作效率		雾化	○	○	○	○	○	○
		转移效率	○	○	○	○	○	○
固化膜性能	60°光泽度		91	90	86	90	89	89
	成象清晰度		○	○	○	○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	99	100	99	99	99	100
		2000 小时	96	99	99	98	97	98
		3000 小时	90	95	98	98	93	95
		4000 小时	87	92	96	95	90	92
		5000 小时	82	88	95	93	83	90
		6000 小时	77	84	89	91	80	88
	防湿性		○	○	○	○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○	○	○	○
		红	○	○	○	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		3H	3H	3H	3H	4H	4H
	铅笔硬度(模糊)		H	H	2H	2H	2H	2H
	粘合性		○	○	○	○	○	○
	厚涂层的外观		△	△	△	△	△	△
	大气暴露中的抗污性(△L)		1.2	1.8	0.3	0.3	0.9	0.9
	去污染后的污染物(△L)		0.2	0.3	0.0	0.1	0.2	0.2

对比例 8

在搅拌下,将 49.6 份重参考例 1 制得的树脂溶液、5.0 份重环己酮、29.0 份重制备实施例 15 中制得的表面处理的氧化硅溶胶、0.8 份重 TINUVIN 900(上述的)、0.2 份重 TINUVIN 292、1.0 份重 BYK-358 和 14.4 份重 UVAN 220(上述的)混合,制得涂料组合物。

用 SOLVESSO #100 (一种 Esso Co. 的产品)和环己酮按重量比 50:50 的溶剂混合物稀释该涂料组合物,使用 4 号福特杯在 20℃ 下测量的粘度为 15 秒,然后用空气喷涂(雾化压力 5kg/cm²)法将稀释涂料组合物涂布在透明涂层试验板上,其用量以形成厚度为 30μm 的干膜。将涂布的透明涂层试验板在 140℃ 下烘烤 30 分。在室温下放置 3 天后,评价固化膜的性能。

涂料组合物中各组分的配比、烘烤条件和强制干燥条件列入表 24,固化膜的性能列入表 25。

对比例 9~12

用表 24 所列的配比,按对比例 1 描述的相同方法制得涂料组合物后,在试验板上制成固化膜。制成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 24,固化膜的性能列入表 25。

表 24

对比例			8	9	10	11	12
配比 (份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	1	2	3	4	13
		配方重	50.9	72.3	61.0	77.5	20.0
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶	-	-	16.9	-	-
		制备实施例 15	29.0	14.5	-	0.5	73.7
	固化剂	UVAN 220	-	3.9	-	-	2.6
		UVAN 122	-	-	14.0	12.6	-
		CYMEL 370	13.0	-	-	-	-
	溶剂	环己酮	5.0	7.2	6.1	7.4	1.7
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK - 358	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化剂 催化剂	Nacure 4054	0.1	0.1	-	-	-
	合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
丙烯酸/蜜胺(非挥发性物重量比)			71/29	94/6	78/22	84/16	87/13
氧化硅溶胶非挥发性物总非挥发性物 (%(重))			19.5	10.1	11.5	0.6	65.6
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	140	140	140	130	140
		时间(分)	30	30	30	30	30

表 25

实施例			8	9	10	11	12
涂布法操作效率		雾化	○	○	○	△	○
		转移效率	○	○	○	○	○
固化膜性能	60°光泽度		92	92	91	93	85
	成象清晰度		○	○	○	○	×
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	98	97	91	98	91
		2000 小时	90	91	75	91	82
		3000 小时	84	80	53 *	75	50 *
		4000 小时	71	68	42	69	36
		5000 小时	60	53	30	59	25
		6000 小时	49	39	15	53	10
	防湿性		○	○	○	○	△
	耐二甲苯揉搓性		○	×	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	△
	耐油墨污染	黑	△	△	○	×	○
		红	×	×	△	×	△
	铅笔硬度(破裂)		2H	2H	3H	3H	4H
	铅笔硬度(模糊)		HB	HB	F	F	2H
	粘合性		○	○	○	○	△
	厚涂层的外观		△	△	△	△	△
	大气暴露中的抗污性(△L)		2.9	4.1	4.0	8.0	0.5
	去污染后的污染物(△L)		1.5	1.9	2.0	7.5	0.2

* 产生龟裂

制备实施例 17

将 180.2 份重 SNOWTEX - O(商品名, 一种 Nissan Chemical Industries Co. Ltd. 的产品, 水基分散的氧化硅溶胶, 平均粒度 20nm) 和 63.1 份重异丙醇装入有搅拌器、温度计、带 Dien Stark 阱的回流冷凝器、滴液漏斗和减压设备的反应器中, 在 150~170mmHg 的减压下加热到 42℃。然后在 10 小时内连续滴入 1216.2 份重异丙醇进行共沸蒸馏脱水, 得到 234.2 份重分散在异丙醇中的氧化硅溶胶。用 Karl Fischer 水含量滴定法测定, 分散在异丙醇中的氧化硅溶胶的水含量为 0.8%(重)。然后将 9 份重甲基三甲氧基硅烷加到分散在异丙醇中的氧化硅溶胶中, 并在 40℃、常压下反应 24 小时。通过在 150~170mmHg 减压下滴加 360.4 份重环己酮, 从分散在异丙醇中的氧化硅溶胶中除去异丙醇。然后, 在内部温度 50~55℃ 下, 从分散在环己酮中的氧化硅溶胶中除去一部分环己酮, 得到 100 份重分散在浅黄色透明环己酮中的氧化硅溶胶(平均粒度为 30nm)。制得的分散在环己酮中的氧化硅溶胶中的非挥发性物为 45%(重), 水含量为 0.1%(重)。

制备实施例 18~20

用表 26 中所列的组分, 按制备实施例 17 描述的相同方法, 制得氧化硅溶胶分散组分。在制备实施例 18、19 和 20 中的氧化硅溶胶分散组分的平均粒度分别为 28nm、31nm 和 28nm。

表 26

制备实施例		17	18	19	20
水基氧化硅溶胶					
	SNOWTEX O	180.2	—	—	180.2
	SNOWTEX N	—	180.2	180.2	—
初始溶剂					
	异丙醇	63.1	63.1	—	—
	正丙醇	—	—	63.1	—
	异丙醇/正丙醇 (75/25)	—	—	—	63.1

连续滴加溶剂					
	异丙醇	1216.2	1373.0	—	—
	正丙醇	—	—	436.1	—
	异丙醇/正丙醇 (75/25)	—	—	—	818.4
中间阶段重(份重)		234.2	—	—	—
中间阶段水含量(份重)		0.8			
硅烷偶合剂					
	甲基三甲氧基硅烷	9.0	—	4.5	—
	γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	—	7.9	—	—
	γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	—	—	—	12.4
第二阶段溶剂					
	环己酮	360.4	—	—	—
	异佛尔酮	—	95.0	—	—
	甲基异丁基酮	—	—	120.0	—
	丁基溶纤剂	—	—	—	90.0
产量(份重)		100.0	100.0	100.0	100.0
非挥发性物(%(重))		45.0	45.0	45.0	45.0
水含量(%(重))		0.1	0.1	0.1	0.2

制备实施例 21

将 33.3 份重二甲苯和 33.3 份重乙酸异丁酯装入有搅拌器、温度计、回流冷凝器和滴液漏斗的反应器中,将混合物加热到 110℃,并保持在这一温度下。

将 61 份重甲基丙烯酸甲酯、19 份重丙烯酸丁酯、19 份重甲基丙烯酸 2-羟乙酯、1 份重甲基丙烯酸和 1.7 份重 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)的混合物在 2 小时内滴加到保持在 110℃ 的混合物中。滴加完后,将混合物在 110℃ 下搅拌 1 小时。然后将 0.2 份重 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)和 2 份重乙酸异丁酯的混合物加入,将混合物再搅拌 1 小时。聚合完全后,在 10 分内通过滴液漏斗将在制备实施

例 17 中制得的 36.9 份重分散在环己酮中的氧化硅溶胶分散组分滴加入,然后将混合物再搅拌 30 分。得到含有 57%(重)非挥发性物的有机-无机复合物溶液。制得的有机-无机复合物溶液的玻璃化转变温度为 54℃、数均分子量为 5200、羟基值为 70mg/KOH/g,酸值为 6mgKOH/g。

制备实施例 22~27

使用表 27 和 28 所列数量的组分,按制备实施例 21 中描述的相同方法制得有机-无机复合物溶液。

表 27

制备实施例		21	22	23	24	25
初始料(份重)	二甲苯	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
	乙酸异丁酯	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
滴加料(份重)	甲基丙烯酸甲酯	61.0	63.0	70.0	21.0	61.5
	丙烯酸丁酯	19.0	8.0	10.0	6.0	13.5
	甲基丙烯酸环己酯—	—	—	—	51.0	51.0
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	—	—	—	—	5.0
	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	19.0	28.0	19.0	21.0	19.0
	甲基丙烯酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ABMBN	1.7	1.7	0.9	1.7	1.7
补加料(份重)	ABMBN	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	乙酸异丁酯	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
氧化硅熔胶 (份重)	制备实施例 17	36.9	—	—	—	36.9
	制备实施例 18	—	36.9	—	—	—
	制备实施例 19	—	—	73.8	—	—
	制备实施例 20	—	—	—	55.6	—
合计(份重)		207.4	207.4	243.5	226.1	207.4
非挥发性物浓度(%(重))		56.2	56.5	55.0	55.5	56.4
有机无机复合 物性质	玻璃化转变温度(℃)	54	74	78	76	64
	数均分子量	5200	5500	13000	5000	5100
	羟基值(mgKOH/g)	70	104	62	72	70
	酸值(mgKOH/g)	6	6	5	5	6

表 28

制备实施例		26	27
初始料(份重)	二甲苯	33.3	33.3
	乙酸异丁酯	33.3	33.3
滴加料(份重)	甲基丙烯酸甲酯	21.0	21.0
	丙烯酸丁酯	6.0	6.0
	甲基丙烯酸环己酯—	51.0	51.0
	甲基丙烯酸水甘油酯	—	—
	甲基丙烯酸2-羟乙酯	21.0	21.0
	甲基丙烯酸	1.0	1.0
	ABMBN	5.0	0.2
补加料(份重)	ABMBN	0.2	0.2
	乙酸异丁酯	2.0	2.0
氧化硅熔胶 (份重)	制备实施例 17	—	—
	制备实施例 18	—	—
	制备实施例 19	55.6	55.6
	制备实施例 20	—	—
合计(份重)		229.4	224.6
非挥发性物浓度(%(重))		55.8	56.0
有机无机复合 物性质	玻璃化转变温度(℃)	76	76
	数均分子量	2300	20000
	羟基值(mgKOH/g)	72	72
	酸值(mgKOH/g)	5	5

实施例 33~40

用表 29 和 30 中所列配比,按实施例 1 中描述的相同方法制备涂料组合物,并在试验板上制成固化膜。在制成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 29 和 30,固化膜的性能列入表 31 和 32。

表 29

实施例			33	34	35	36	37
配比(份重)	有机-无机 复合物溶液	种类(制备实施例)	21	22	23	24	23
		配方重	78.9	63.2	82.8	74.6	82.8
	氧化硅溶胶	种类	17	18	19	20	19
		配方重	5.2	20.2	0.4	0.5	0.4
	固化剂	DURANATE THA-100	11.0	—	11.8	—	11.8
		DURANATE 24A-100	—	11.8	—	—	—
		DISMODUR BL-3175	—	—	—	19.9	—
	溶剂	环己酮	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK-358	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	SCAT-8(10%(重)溶 液)	—	—	—	1.0	—
		SCAT-8(1%(重)溶液)	1.0	1.0	1.0	—	1.0
合计			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH(摩尔比)			1.0	1.0	1.2	1.0	1.0
氧化硅溶胶非挥发性物/总非挥发性物(%(重))			15	25	20	15	20
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	120	140	80	150	室温
		时间(分)	25	20	30	25	240

表 30

实施例			38	39	40
配比(份重)	有机-无机 复合物溶液	种类(制备实施例)	Prep. Ex. 25	Prep. Ex. 26	Prep. Ex. 27
		配方重	78.9	74.6	82.8
	氧化硅溶胶	种类	Prep. Ex. 17	Prep. Ex. 19	Prep. Ex. 19
		配方重	5.2	0.5	0.4
	固化剂	DURANATE THA - 100	11.0	-	11.8
		DURANATE 24A - 100	-	-	-
		DISMODUR BL - 3175	-	19.9	-
	溶剂	环己酮	1.9	2.0	2.0
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2
		BYK - 358	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	SCAT - 8 (10% (重) 溶液)	-	1.0	-
		SCAT - 8 (1% (重)溶液)	1.0	-	1.0
	合计		100.0	100.0	100.0
NCO/OH(摩尔比)			1.0	1.0	1.0
氧化硅溶胶非挥发性物/总非挥发性物(%(重))			15	15	16
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	120	150	room temp.
		时间(分)	25	25	600

表 31

实施例			33	34	35	36	37
涂布的操作效率		雾化	◎	◎	◎	◎	◎
		转移效率	◎	◎	◎	◎	◎
固化膜性能	60°光泽度		93	91	90	91	90
	成象清晰度		○	○	○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	100	100	100	100	100
		2000 小时	99	98	97	97	97
		3000 小时	95	95	97	95	96
		4000 小时	93	93	95	93	95
		5000 小时	93	92	94	91	94
		6000 小时	92	91	93	90	92
	防湿性		○	○	○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○	○	○
		红	○	○	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		3H	4H	4H	4H	3H
	铅笔硬度(模糊)		F	2H	H	H	H
	粘合性		○	○	○	○	○
	厚涂层的外观		○	○	○	○	○
大气暴露中的抗污性(ΔL)		1.3	0.7	1.0	1.1	0.9	
去污染后的污染物(ΔL)		0.2	0.1	0.1	0.0	0.1	

表 3 2

实施例		38	39	40	
涂布的操作效率	雾化	◎	◎	○	
	转移效率	◎	◎	○	
固化膜性能	60°光泽度		91	93	87
	成象清晰度		○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	99	99	100
		2000 小时	97	97	98
		3000 小时	95	94	96
		4000 小时	94	94	95
		5000 小时	93	91	94
		6000 小时	91	89	91
	防湿性		○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○
	耐酸性		○	○	○
	耐碱性		○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○
		红	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		3H	3H	4H
	铅笔硬度(模糊)		F	H	2H
	粘合性		○	○	○
	厚涂层的外观		○	○	○
	大气暴露中的抗污性(ΔL)		1.3	1.2	1.3
	去污染后的污染物(ΔL)		0.2	0.2	0.0

实施例 41

将 58.3 份重氧化钛 (DUPONT TITANIUM R - 960, 一种 Dupont Co. 的产品)、34.6 份重制备实施例 21 中制得的有机 - 无机复合物溶液和 7.1 份重环己酮, 用锆石球作为介质在电动研磨中 (一种 Eiger Japan Co. 的产品) 在 3000 转/分下混合和分散 40 分, 制得颜料分散的涂料组合物溶液。

在搅拌下, 将 42.6 份重该颜料分散的涂料组合物溶液、35.3 份重制备实施例 21 中制得的有机 - 无机复合物溶液、13.0 份重制备实施例 17 中制得的表面处理的氧化硅溶胶、0.2 份重 TINUVIN 292、1.0 份重 BYK - 358、1.0 份重 1% (重) SCAT-8 溶液和 6.9 份重 DURANATE THA - 100 混合, 制得涂料组合物。

实施例 42~45

用表 33 中所列的配比, 按实施例 38 中描述的相同方法制备涂料组合物, 并在试验板上制成固化膜。制成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 33, 固化膜的性能列入表 34。

表 33

实施例		41	42	43	44	45
颜料分散的有机-无机复合物溶液	氧化钛	58.3	58.3	58.3	58.3	58.3
	有机-无机复合物溶液(制备实施例)	21	22	23	24	23
	配方量	34.6	34.6	40.6	37.7	40.6
	环己酮	7.1	7.1	1.1	4.0	1.1
	小计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
配比(份重)	上述颜料分散的有机-无机复合物)溶液	42.6	35.9	40.2	42.6	40.2
	有机-无机复合物溶液					
	种类(制备实施例)	21	22	23	24	23
	配方量	35.3	26.7	36.7	32.3	36.7
	氧化硅溶胶					
	种类(制备实施例)	17	18	19	20	19
	配方量	13.0	27.9	13.3	10.0	13.3
	固化剂	DURANATE THA-100	6.9	—	7.6	—
		DURANATE 24A-100	—	7.3	—	—
		DISMODUR BL-3175	—	—	12.9	—
	添加剂	TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK-358	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	SCAT-8(10%(重)溶液)	—	—	—	1.0
		SCAT-8(1%(重)溶液)	1.0	1.0	1.0	—
	合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH(摩尔比)		1.0	1.0	1.2	1.0	1.2
氧化硅溶胶非挥发性物/总非挥发性物(%(重))		15	25	20	15	20
烘烤或强制干燥条件	温度(℃)	120	140	80	150	室温
	时间(分)	25	20	30	25	240

表 34

实施例			41	42	43	44	45
涂布的操作效率	雾化		◎	◎	◎	◎	◎
	转移效率		◎	◎	◎	◎	◎
固化膜性能	60°光泽度		90	88	88	89	88
	成象清晰度		○	○	○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	100	100	100	100	100
		2000 小时	98	97	98	99	97
		3000 小时	97	94	96	97	95
		4000 小时	94	93	94	93	93
		5000 小时	91	91	91	92	92
		6000 小时	89	90	90	91	90
	防湿性		○	○	○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○	○	○
		红	○	○	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		3H	4H	4H	4H	3H
	铅笔硬度(模糊)		F	2H	H	2H	H
	粘合性		○	○	○	○	○
	厚涂层的外观		○	○	○	○	○
	大气暴露中的抗污性(ΔL)		1.4	0.7	0.9	1.3	1.1
	去污染后的污染物(ΔL)		0.2	0.1	0.0	0.1	0.1

实施例 46~48

用表 35 中所列的配比,按实施例 17 中描述的相同方法制备涂料组合物,在试验板上制成固化膜。在制成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 35,固化膜的性能列入表 36。

表 35

实施例			46	47	48
配比 (份重)	树脂溶液	种类(制备实施例)	21	22	23
		配方重	71.6	75.0	73.8
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶	Prep. Ex. 17	Prep. Ex. 18	Prep. Ex. 20
		制备实施例 15	5.3	10.3	12.1
	固化剂	UVAN 220	19.1	—	—
		UVAN 122	—	10.6	—
		CYMEL 370	—	—	10.2
	溶剂	环己酮	1.9	2.0	1.9
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2
		BYK - 358	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	Nacure 4054	0.1	0.1	—
	合计		100.0	100.0	100.0
丙烯酸/蜜胺(非挥发性物重量比)		75/25	85/15	80/20	
氧化硅溶胶非挥发性物总非挥发性物 (%(重))		15	20	25	
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	140	135	150
		时间(分)	30	25	25

表 36

实施例		46	47	48	
涂布的操作效率	雾化	◎	◎	◎	
	转移效率	◎	◎	◎	
固化膜性能	60°光泽度		89	88	88
	成象清晰度		○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	99	100	99
		2000 小时	97	98	97
		3000 小时	94	95	97
		4000 小时	93	94	95
		5000 小时	93	92	94
		6000 小时	92	92	93
	防湿性		○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○
	耐酸性		○	○	○
	耐碱性		○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○
		红	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		3H	4H	4H
	铅笔硬度(模糊)		H	H	H
	粘合性		○	○	○
	厚涂层的外观		○	○	○
	大气暴露中的抗污性(ΔL)		1.4	0.8	0.6
	去污染后的污染物(ΔL)		0.1	0.1	0.0

实施例 49~51

用表 37 中所列的配比,按实施例 41 中描述的相同方法制备涂料组合物,并在试验板上制成固化膜。在制成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 37,固化膜的性能列入表 38。

表 37

实施例			49	50	51
颜料分散的有机-无机复合物溶液	氧化钛		58.3	58.3	58.3
	有机-无机复合物溶液(制备实施例)		21	22	24
	配方重		34.6	34.6	37.7
	环己酮		7.1	7.1	1.1
	小计		100.0	100.0	100.0
配比(份重)	上述颜料分散的有机-无机复合物溶液		41.1	37.6	35.6
	有机-无机复合物溶液	种类(制备实施例)	21	22	24
		配方重	32.4	35.4	33.6
	氧化硅溶胶	未处理的氧化硅溶胶(制备实施例)	17	18	20
		制备实施例 15	12.8	18.8	23.1
	固化剂	UVAN 220	12.4	—	—
		UVAN 122	—	6.9	—
		CYMEL 370	—	—	6.5
	添加剂	TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2
		BYK-358	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	Nacure 4054	0.1	0.1	—
	合计		100.0	100.0	100.0
丙烯酸/蜜胺(非挥发性物重量比)			75/25	85/15	80/20
氧化硅溶胶非挥发性物/总的非挥发性物(%(重))			15	20	25
烘烤或强制干燥条件	温度(℃)		140	135	150
	时间(分)		30	25	25

表 38

实施例			49	50	51
涂布法操作效率		雾化	◎	◎	◎
		转移效率	◎	◎	◎
固化膜性能	60°光泽度		86	85	86
	成象清晰度		○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	98	100	99
		2000 小时	97	97	98
		3000 小时	95	96	97
		4000 小时	93	95	94
		5000 小时	92	95	91
		6000 小时	90	92	90
	防湿性		○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○
	耐酸性		○	○	○
	耐碱性		○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○
		红	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		4H	4H	4H
	铅笔硬度(模糊)		H	H	2H
	粘合性		○	○	○
	厚涂层的外观		○	○	○
大气暴露中的抗污性(ΔL)		1.2	0.7	0.7	
去污染后的污染物(ΔL)		0.1	0.0	0.1	

制备实施例 28

按制备实施例 17 中描述的相同方法制备分散在某一溶剂中的氧化硅溶胶分散组分,不同的是不进行制备实施例 17 中的用硅烷偶合剂的表面处理。所用的各组分的种类和数量列入表 39。

表 39

制备实施例		28
水基氧化硅溶胶		
	SNOWTEX O	225
初始溶剂		
	异丙醇	78.8
连续滴加溶剂		
	异丙醇	1500.0
中间阶段的重量(份重)		280
中间阶段的水含量(%(重))		
第二阶段的溶剂		
	环己酮	450.0
产量(份重)		100.0
非挥发性物(%(重))		45.0
水含量(%(重))		0.1

储存稳定性的比较

制备实施例 17~20 中制得的氧化硅溶胶的分散组分的储存稳定性与制备实施例 28 中制得的氧化硅溶胶的分散组分的储存稳定性与制备实施例 28 中制得的氧化硅溶胶的分散组分进行了比较。结果列入表 40。

表 40

氧化硅溶胶分散组分	储存稳定性
制备实施例 17	无变化
制备实施例 18	无变化
制备实施例 19	无变化
制备实施例 20	无变化
制备实施例 28	3 天后胶凝

实施例 52

用静电沉积法将阳离子电沉积涂料 AQUA No. 4200 ®(一种 NOF CORPORATION)涂布到用磷酸锌处理的软钢板上,其用量以形成厚度为 $20\mu\text{m}$ 的干膜,将涂布的钢板在 175°C 下烘烤 25 分。用空气喷涂法将中间涂料 EPICO No. 1500CP Sealer ®(一种 NOF CORPORATION 的产品)涂布到制得的钢板上,其用量以形成厚度为 $40\mu\text{m}$ 的干膜,将该板在 140°C 下烘烤 30 分。用空气喷涂法分两段(中间间隔 1 分 30 秒)将金属银基涂料组合物 BELCOAT No. 6000 ®(一种 NOF CORPORATION 的产品)涂布在中间涂层上,其用量以形成厚度为 $15\mu\text{m}$ 的干膜,然后将涂布板在 20°C 下固定 3 分,制得试验板。另外,用稀释剂(二甲苯)稀释实施例 33 的涂料组合物,达到喷涂所需的粘度(用 4 号福特杯 20°C 下的粘度为 25 秒),涂布到空气喷涂制备的试验板上,其用量以形成厚度为 $40\mu\text{m}$ 的干膜,试验板在 80°C 的固化条件下烘烤 30 分,得到多层的试验样板。

涂料组合物的配比、在形成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 41,固化膜的性能列入表 42。

实施例 53

用实施例 52 描述的相同方法制成试验样片,不同的是用实施例 46 的涂料组合物代替实施例 33 的涂料组合物。涂料组合物的配比,在形成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 41,固化膜的性能列入表 42。

实施例 54

用电沉积法将阳离子电沉积涂料 AQUA No. 4200 ®(一种 NOF CORPORATION 的产品)涂布到用磷酸锌处理的软钢板上,其用量以形成厚度 $20\mu\text{m}$ 的干膜,将涂布的板在 175°C 下烘烤 25 分。用空气喷涂法将中间涂料 EPICO No. 1500CP Sealer ®(一种 NOF CORPORATION 的产品)涂布到制备的板上,其用量以形成厚度为 $40\mu\text{m}$ 的干膜,然后将板在 140°C 下烘烤 30 分。用空气喷涂法经两步(中间间隔 1 分 30 秒)将银金属基涂料组合物 BELCOAT No 6000 ®(一种 NOF CORPORATION 的产品)涂布到中间涂层上,其用量以形成厚度 $15\mu\text{m}$ 的干膜,将涂布的样片在 20°C 下放置 3 分。此外,用空气喷涂法涂布丙烯酸树脂/氨基塑料树脂的透明涂料组合物 BELCOAT No. 6000 CLEAR COAT ®(一种 NOF CORPORATION 的产品,其丙烯酸树脂与氨基塑料树脂的重量比为 70/30),其用量以形成厚度为 $30\mu\text{m}$ 的干膜,然后将板在 140°C 下烘烤 30 分。此外,用稀释剂(二甲苯)将实施例 35 的涂料组合物稀释达到喷涂所需的粘度(用 4 号福特杯在 20°C 下测量的粘度为 25 秒)并作为上层透明涂料组合物涂布到空气喷涂制得的试验板上,其用量以形成厚度为 $10\mu\text{m}$ 的干膜,然后将试验板在 80°C 固化条件下烘烤 30 分,制得多层试验板。涂料组合物的配比、制成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 41,固化膜的性能列入表 42。

实施例 55

以实施例 54 中描述的相同方法制成试验板,不同的是用实施例 48 的涂料组合物代替实施例 35 的涂料组合物。涂料组合物的配比、制成固化膜时的烘烤条件和强制干燥条件列入表 41,固化膜的性能列入表 42。

表 41

实施例			52	53	54	55
配比(份重)	有机-无机 复合物溶液	种类(制备实施例)	21	21	23	23
		配方重	78.9	71.6	82.8	73.8
	氧化硅溶胶	种类(制备实施例)	17	17	19	20
		配方重	5.2	5.3	0.4	12.1
	固化剂	DURANATE THA - 100	11.0	—	11.8	—
		DURANATE 24A - 100	—	—	—	—
		DESMODUR BL - 3175	—	—	—	—
		UVAN 220	—	19.1	—	—
		UVAN 122	—	—	—	—
		CYMEL 370	—	—	—	10.2
	溶剂	环己酮	1.9	1.9	2.0	1.9
	添加剂	TINUVIN 900	0.8	0.8	0.8	0.8
		TINUVIN 292	0.2	0.2	0.2	0.2
		BYK - 358	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化催化剂	SCAT - 8(10%(重)溶液)	—	—	—	—
		SCAT - 8(1%(重)溶液)	1.0	—	1.0	—
		Nacure 4054	—	0.1	—	
	合计		100.0	100.0	100.0	100.0
NOC/OH(摩尔比)		1.0	—	1.2	—	
丙烯酸/蜜胺(非挥发性物的重量比)		—	75/25	—	80/20	
氧化硅溶胶非挥发性物/总非挥发性物(%(重量))		15	15	20	25	
烘烤或强制干燥条件		温度(℃)	80	140	80	150
		时间(分)	25	30	30	25

表 4 2

实施例			52	53	54	55
涂布的操作效率	雾化		◎	◎	◎	◎
	转移效率		◎	◎	◎	◎
固化膜性能	60°光泽度		92	93	92	93
	成象清晰度		○	○	○	○
	加速耐候试验 光泽度保留率(%)	1000 小时	100	100	99	100
		2000 小时	97	98	97	98
		3000 小时	96	95	96	97
		4000 小时	92	94	92	94
		5000 小时	91	91	91	91
		6000 小时	90	90	89	90
	防湿性		○	○	○	○
	耐二甲苯揉搓性		○	○	○	○
	耐酸性		○	○	○	○
	耐碱性		○	○	○	○
	耐油墨污染	黑	○	○	○	○
		红	○	○	○	○
	铅笔硬度(破裂)		3H	4H	4H	4H
	铅笔硬度(模糊)		F	F	F	F
	粘合性		○	○	○	○
	厚涂层的外观		○	○	○	○
大气暴露中的抗污性(ΔL)		1.3	1.4	1.0	0.8	
去污染后的污染物(ΔL)		0.1	0.1	0.0	0.1	

本发 明 的 涂 料 组 合 物 含 有 陶 瓷 组 分 , 得 到 具 有 极 好 耐 候 性 、 耐 光 性 、 抗 污 性 、 除 污 性 、 耐 化 学 品 性 、 防 湿 性 和 外 观 的 固 化 膜 , 它 是 极 环 境 友 好 的 和 安 全 的 。

THE SHANK GROUP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

涂料技术基础/武利民编著. —北京:化学工业出版社, 1999. 10

ISBN 7-5025-2600-5

I. 涂… II. 武… III. 涂料-基本知识 IV. TQ63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 34053 号

涂 料 技 术 基 础

武利民 编著

责任编辑: 路金辉 王秀鸾

责任校对: 凌亚男

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 13 1/4 字数 359 千字

1999 年 10 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 5 次印刷

ISBN 7-5025-2600-5/TQ·1156

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

中国有
的特产, 如
高分子工业
脂, 天然
能虽然非
乎其微了。
塑料、
剂, 就成
“涂料”术
涵义更广泛
油漆类
内大小油漆
速发展和人
方不断更新
量、质量
(1) 品种
列产品; (2)
涂料已开好
口。造成这
目前,
料本身的利
次人才去参
和单元操作
作者根
解, 以及国

性好、色漆范围宽和户外耐久性优良等特点，尤其适合用作金属色漆。

热固性丙烯酸树脂还大量应用于铝材的涂装，如作卷材涂料、预制板涂料、金属罐涂料、玩具等。用作铝材及镀锌钢材涂料时，需具有良好的户外耐久性，一般以羟甲基丙烯酰胺作官能团；用作金属装饰涂料和卷材涂料时，户外耐久性要求不很高，主要是含羧基丙烯酸树脂，固化剂为双酚 A 环氧树脂。

五、丙烯酸树脂的改性^[2.101~2.105]

为提高丙烯酸树脂涂层之间的粘结力，常需要引入氨基官能团。所用方法有①使用含氨基官能团单体作共聚单体，如甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸-*N*-叔丁基乙酯、乙烯基吡啶、甲基丙烯酸噁唑基乙酯、甲基丙烯酸羟乙氨基乙酯、2-氨基乙基乙烯基醚以及甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯胺或二甲胺的反应产物、甲基丙烯酸甲酯与羟乙基二甲胺的酯交换产物；②通过与（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚引入环氧基团，环氧基团然后与氨或胺反应；③含羧基丙烯酸酯共聚物与二甲胺乙基环氧烷或吡丙啶反应；④含羧基共聚物与含氨基环氧化合物或吡丙啶生成盐。其中以引进氮丙烷或吡丙啶结构效果最明显。

聚丁二烯改性丙烯酸树脂用作裸钢底漆，具有好的粘结力和耐碱性。在丙烯酸树脂中引入离子基团可以大大改进树脂的机械性能和聚合物本身的性能，主要原因是在聚合物链上形成离子凝集体。Pheineck 等人^[2.105]报道环氧化亚麻油改性的丙烯酸树脂（含 2.4% 和 5.4% 环氧乙烷）与含 1.5% 和 2% 羟基的丙烯酸树脂反应，漆膜具有优良的硬度、耐冲击性、柔软性和改进的耐老化性。

第六节 其他作涂料用树脂

一、有机硅树脂^[2.106~2.117]

1. 合成、结构与性能

在涂料中应用的有机硅树脂主要指以硅氧（Si—O）键为主链的聚有机硅氧烷，其结构如式（2.57）所示。

一般
枝型低聚
要为甲基
(C₆H₅)₂Si
最理想的
缩聚成均
因而共缩
入催化剂
环重排缩
Ca、碱金
Ti、Th、
这样
物性能差
低了其热

高甲基
柔软
耐水性
耐量少
耐柔软性
耐化学药品

予上取代

THIS PAGE BLANK (USPTO)